

Entwicklung und Untersuchung von Einkristallen
aus stark absorbierenden Halbleiterwerkstoffen
für die γ -Spektroskopie
(PbO , PbJ_2 , HgJ_2)

von

Wolf Rüdiger Willig

Erlangen 1972

1972 # 50 1

Entwicklung und Untersuchung von Einkristallen
aus stark absorbierenden Halbleiterwerkstoffen
für die γ -Spektroskopie
(PbO , PbJ_2 , HgJ_2)

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von
Wolf Rüdiger Willig

Erlangen 1972

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der Einreichung: 03.02.1972
Tag der Promotion: 28.07.1972

Dekan: Prof. Dr. Molerus

Berichterstatter: Prof. Dr. Hlschner
Prof. Dr. Mollwo
Prof. Dr. Welker

Entwicklung und Untersuchung von Einkristallen aus stark absorbierenden Halbleiterwerkstoffen
für die γ -Spektroskopie
(PbO , PbJ_2 , HgJ_2)

Gliederung

<u>1. Einleitung</u>	Seite 2
1.1. Ziel der Arbeit	2
1.2. Allgemeine Gesichtspunkte zur Materialauswahl	5
<u>2. Kristallzucht</u>	6
2.1. Der Einfluß anisotroper Bindung auf die Kristallzucht	6
2.2. Methoden beim PbO	10
2.2.1. Allgemeines	10
2.2.2. Die Oxidation von Blei	14
2.2.3. Die $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung	18
2.2.4. Gasphasentransport-Verfahren	23
2.3. Methoden beim PbJ_2	28
2.3.1. Allgemeines	28
2.3.2. Gasphasentransport-Verfahren	29
2.3.3. Zonenschmelz-Verfahren	30
2.4. Methoden beim HgJ_2	31
2.4.1. Allgemeines	31
2.4.2. Züchten aus der Lösung	31
2.4.3. Sublimations-Verfahren	32
<u>3. Detektoreigenschaften</u>	33
3.1. Wirkungsweise und Funktionskriterien	33
3.2. Detektoreigenschaften der Kristalle	38
<u>4. Zusammenfassung</u>	48
<u>5. Anhang</u>	51
<u>6. Literaturverzeichnis</u>	55

1. Einleitung

1.1. Ziel der Arbeit

Die Gamma- und Röntgenspektroskopie findet Anwendung in der nuklear-medizinischen Technik, beispielsweise in der Entwicklung von Verfahren zur Lokalisierung von Krebsgewebe mit radioaktiven Tracerelementen. Vor diesem Hintergrund entstand die vorliegende Arbeit.

Ausgehend von den charakteristischen Eigenschaften der γ -Spektrometer: Auflösung *, Ausbeute ** und Betriebstemperatur ***, stand zu Beginn die Frage, welche Eigenschaften verbessert werden sollten. Die Auflösung eines konventionellen Germanium-Detektors ist sehr hoch. Es fehlt an einer großen Ausbeute. Dies ist eine unmittelbare Folge des geringen Absorptionskoeffizienten für höher-energetische γ -Quanten in Germanium. Mit steigender Ordnungszahl Z der Elemente nimmt der Absorptionskoeffizient stark zu. ($\sim Z^n$ mit $4 \leq n \leq 5$). Die höchste Absorption der nicht-radioaktiven Elemente haben Quecksilber, Thallium, Blei und Wismut. Halbleitenden Verbindungen dieser Elemente gilt hier besonderes Interesse. In Abb. 1 sind die Absorptionseigenschaften für γ -Quanten höherer Energie durch die für gleiche Ausbeute notwendige Dicke veranschaulicht.

Aus der Vielzahl der Verbindungen dieser Gruppe wurden PbO , PbJ_2 und HgJ_2 ausgewählt. Auswahlkriterien, diese werden noch zu besprechen sein, werden sich neben so allgemeinen Gesichtspunkten wie chemische Beständigkeit, primär an der Auflösung und an der Betriebstemperatur orientieren, da die Ausbeute bereits gemeinsamer Vorzug der Materialgruppe ist.

Damit gibt es für die vorliegende Arbeit folgende konkrete Aufgabe:

Aus den schweren Substanzen ist ein Kristall herzustellen, mit dem γ -Spektren aufgenommen werden können.

Diese exakte Zielvorstellung stellt jedoch Anforderungen an die Einkristalle, über deren Erfüllbarkeit man wegen der geringen Kenntnisse über die Materialeigenschaften keine Prognosen stellen kann. Die Anforderungen sind ziemlich einschneidend, so daß bisher nur Ge und Si, und erst in jüngster Zeit CdTe und GaAs – alles mit großem Aufwand untersuchte Halbleiter – die erforderlichen Qualitäten aufweisen konnten.

* Unter Auflösung in der γ -Spektrometrie versteht man die Genauigkeit der Energie-Bestimmung, d.h. die Halbwertsbreite der Energieverteilung.

** Unter Ausbeute versteht man den Anteil der Quanten, die vom Zählkristall absorbiert bzw. nachgewiesen werden können.

*** Die Betriebstemperatur ist deshalb von Bedeutung, weil z.B. Germanium-Detektoren permanente Kühlung mit flüssigem Stickstoff benötigen. Diese umständliche Kühlung möchte man gerne vermeiden.

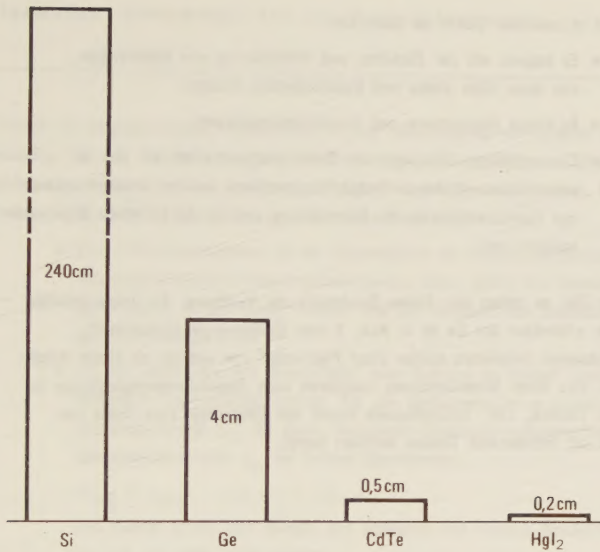


Abb. 1 Gleiche γ -Absorption bei verschiedenen Detektormaterialien, Dickenvergleich

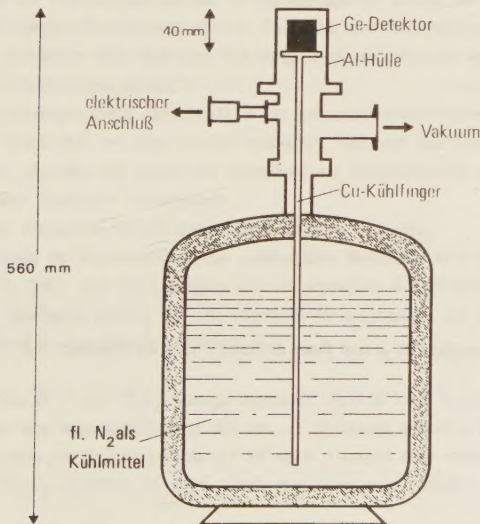


Abb. 2 Konventioneller Ge-Detektor

Die Aufgabe wird in mehreren Stufen zu lösen sein:

- Es beginnt mit der Züchtung und Verbesserung von Einkristallen, von deren Güte Vieles und Entscheidendes abhängt.
- Es folgen Präparations- und Kontaktierexperimente.
- Die endgültigen Messungen der Detektoreigenschaften, die sich im wesentlichen auf das μ -Produkt* konzentrieren werden, bereiten anhand von Funktionskriterien die Entscheidung vor, ob die einzelnen Substanzen geeignet sind.

Erreicht man das Ziel, so stehen sehr kleine Detektoren zur Verfügung. Ein heute üblicherweise verwendeter γ -Detektor aus Ge ist in Abb. 2 zum Größenvergleich dargestellt. Detektoren aus schweren Halbleitern sollten einen Platzbedarf von weniger als einem Kubikzentimeter haben. Aus dieser Miniaturisierung resultieren neue Anwendungsmöglichkeiten in der medizinischen Technik, z.B. ortsauflösende Raster von Detektoren zum Orten von Krebsgewebe, das mit radioaktiven Tracern markiert wurde.

* Das Produkt aus Beweglichkeit μ und freier Driftzeit τ wird im Abschnitt 3.1. näher erläutert.

1. 2. Allgemeine Gesichtspunkte zur Materialauswahl

Bei der Vielzahl der angesprochenen Verbindungen ist eine Beschränkung auf einzelne Vertreter notwendig. Für eine theoretische Lösung des Problems reicht das vorhandene Datenmaterial nicht aus, so daß bestehende Lücken experimentell ausgefüllt werden müssen. Bereits nach einfachen, allgemeinen Kriterien kann man eine Vorauswahl treffen:

- Eine Grundvoraussetzung ist die Beständigkeit der Substanzen gegenüber den experimentellen Umgebungsbedingungen. Dazu gehört die chemische Beständigkeit in Luft bzw. Vakuum und die fotochemische Beständigkeit gegen einfallendes Licht.
- Bei der Absorption von Kernteilchen oder Quanten im Kristall werden elektrische Ladungsträger erzeugt. Für den Meßvorgang ist es notwendig, daß diese Anzahl n_{ex} die durch thermische Generation aufrechterhaltene Gleichgewichtszahl n_{eq} bei weitem überschreitet.

$$n_{ex,i} \gg n_{eq,i} \quad \text{mit } i = + \text{ bzw. } - \quad (1-1)$$

Aus diesem Grund sind Metalle und Halbleiter mit kleinem Bandabstand wie z.B. das InSb nicht geeignet.

Die Verbindungen der schweren Elemente mit der V. Hauptgruppe des periodischen Systems der Elemente sind wenig Erfolg versprechend, da sie teils explosiv, teils metallisch leitend und teils schwer herstellbar sind.

Sondert man aus den Verbindungen mit der VI. Hauptgruppe die Metalle, wie z.B. HgTe, und die Halbleiter mit kleinem Bandabstand, wie z.B. PbS, PbSe und PbTe aus, so bleiben im wesentlichen die Substanzen HgS, HgO und PbO übrig, wenn man von den wenig bekannten Bi- und Thallium-Verbindungen absieht.*

Da bereits PbO-Erfahrungen durch den Einsatz in der Fernsehaufnahmeröhre Plumbicon[®] 1) 2) verfügbar waren, wurde PbO aus dieser Gruppe ausgewählt. HgO und HgS wurden zwar flüchtig untersucht. Nachdem sich jedoch die Herstellung von Einkristallen als aufwendig erwies, wurden diese Substanzen zurückgestellt.

In der Gruppe der Halogenide fiel die Entscheidung auf PbJ_2 und HgJ_2 .

Eine Charakterisierung der Eigenschaften dieser ausgewählten Materialien wird in den Abschnitten 2.2.1., 2.3.1. und 2.4.1. gegeben. Vor die eigentliche Kristallzucht wird eine theoretische Überlegung gestellt, wie sich anisotrope Gitterbindungen auf die Keimbildung und das Wachstum der Kristalle auswirken.

* *Einkristalle aus Tl_2O und Tl_2O_3 wurden hergestellt. Tl_2O ist stark hygroskopisch. Tl_2O_3 besitzt eine hohe Leitfähigkeit. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln (Lichtabsorption bis zu Energien von 0,1 eV herab) konnte nicht entschieden werden, ob Tl_2O_3 metallisch ist. Beide Oxide sind daher nicht geeignet.*

2. Kristallzucht

2.1. Der Einfluß anisotroper Bindung auf die Kristallzucht

Nach bekannten Vorstellungen³⁾ über Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge spielt die freie Keimbildungsenthalpie eine wesentliche Rolle. Sie setzt sich aus Volumen- und Grenzflächenanteilen zusammen:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_f \quad (2-1)$$

Der Volumenanteil ΔG_v ist proportional zur Anzahl der Moleküle des Keims n und zur Umwandlungsenthalpie Δh (Energie pro Molekül).

$$\Delta G_v = \kappa \Delta h n \quad (\Delta h < 0) \quad (2-2)$$

Die Übersättigung κ entstammt der Sprache des Lösungszüchtens von Kristallen. Für κ lassen sich in der Regel einfache Formeln angeben:

z.B.

$$\kappa = \frac{\Delta T}{T_{eq}} \quad \begin{array}{l} T_{eq} = \text{Temperatur bei der der momentane Zustand im} \\ \text{thermodynamischen Gleichgewicht ist.} \\ T = \text{momentane Temperatur} \\ \Delta T = T_{eq} - T \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \kappa > 0 & \text{Kristallbildung möglich} \\ \kappa = 0 & \text{Thermodynamisches Gleichgewicht} \\ \kappa < 0 & \text{Auflösung von Kristallen} \end{array}$$

Es soll im Folgenden der Versuch unternommen werden, ΔG_f ähnlich einfach darzustellen. Zu diesem Zweck gehen wir von einem bekannten Gesetz⁴⁾ über den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenenergie γ und der Gleichgewichtsgeometrie eines quaderförmigen Kristalls aus:

$$\frac{\gamma_i}{a_i} = \text{const.} \quad (2-4)$$

a_i = Kantenlängen des Quaders in x-, y-, und z-Richtung

γ_i = Grenzflächenenergie der Fläche senkrecht zu a_i

Dieses Gesetz ergibt sich durch einfaches Optimieren der Oberflächenenergie bei konstantem Volumen des Quaders. Im Folgenden wird ein Zusammenhang zwischen der freien Grenzflächenenthalpie ΔG_f , der Teilchenzahl n und der Umwandlungsenthalpie Δh angestrebt. Zu diesem Zweck wird ein Quader mit den Kantenlängen a_x , a_y und a_z in einem Gedankenexperiment auf zwei Wegen in den Schmelzzustand gebracht.

* Anstelle des exakten Begriffes freie Enthalpie pro Grenzflächeneinheit wird hier der weniger exakte aber gebräuchlichere Begriff Grenzflächenenergie γ verwendet.

a.) Der Quader wird durch isotherme Wärmezufuhr bei der Umwandlungstemperatur geschmolzen. Es ergibt sich dann folgende freie Enthalpie-Bilanz:

$$\Delta G_s(1) = (-\Delta h) n_x n_y n_z - V \sum_{i=x,y,z} \frac{\gamma_i}{a_i} - T \Delta S(1) \quad (2-5)$$

b.) Der Quader wird in 1 Molekül enthaltende Zellen aufgespalten, und diese Zellen werden anschließend durcheinandergemischt.

$$\Delta G_s(2) = V \sum_{i=x,y,z} (n_i - 1) \frac{\gamma_i}{a_i} - T \Delta S(2) \quad (2-6)$$

dabei ist: n_i = Anzahl von einmolekularen Schichten in i-Richtung
 V = Volumen des quaderförmigen Kristalls

Wir setzen die beiden freien Enthalpieterme (2-5) und (2-6) gleich, da sie den gleichen Vorgang beschreiben. Die beiden Entropieterme $\Delta S(1)$ und $\Delta S(2)$ sind näherungsweise gleich, da sie zum gleichen Ordnungs-Unordnungsübergang gehören. Durch diese Rechenoperation erhält man:

$$n_x n_y n_z (-\Delta h) = V (n_x + n_y + n_z) \frac{\gamma_x}{a_x} \quad (2-7)$$

→

$$\Delta G_f = (-\Delta h) \frac{3 n^{1/3}}{n_x + n_y + n_z} n^{2/3} \quad (2-8)$$

Die Gleichung (2-8) enthält die Definition eines Anisotropiefaktors α_a :

$$\alpha_a = \frac{3 n^{1/3}}{n_x + n_y + n_z} \quad (2-9)$$

$$n = n_x n_y n_z$$

Der Anisotropiefaktor beschreibt den Einfluß anisotroper Bindungsanteile auf die Keimbildung. Er kann durch die Längenverhältnisse der Gleichgewichts-Kristallform bestimmt werden. α_a ist in Abb. 3 als Funktion der Quaderform dargestellt. Das Maximum wird bei isotropem Verhalten erreicht. Abweichungen der Gleichgewichtsform von der Würfelgestalt etwa in Richtung auf Stäbchen- oder Scheibenformen erniedrigen den Anisotropiefaktor erheblich.

Die freie Keimbildungsenthalpie ΔG ist nun sehr einfach anzugeben:

$$\Delta G = \Delta h (\kappa n - \alpha_a n^{2/3}) \quad (2-10)$$

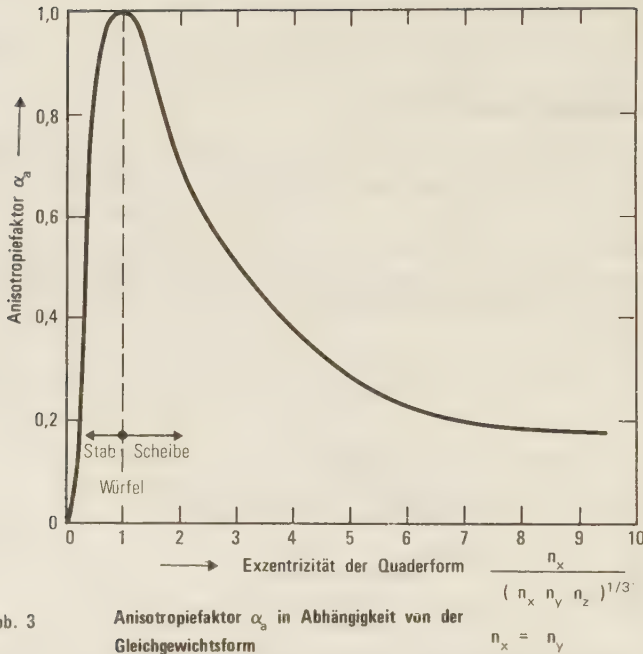
Durch Berechnung des Maximums erhält man die kritische freie Keimbildungsenthalpie:

$$\Delta G_{krit} = (-\Delta h) \frac{4}{27} \frac{\alpha_a^3}{\kappa^2} \quad (2-11)$$

wie auch die kritische Keimgröße:

$$n_{krit} = \left(\frac{2 \alpha_a}{3 \kappa} \right)^3 \quad (2-12)$$

Welche Bedeutung hat dies nun für Kristallisationsvorgänge?



- Bei sonst gleichen Bedingungen wird durch Anisotropie die kritische Keimgröße herabgesetzt, d.h. kleinere Keime führen bereits zur Auskristallisation.
- Die Ausbildung von Keimen beginnt bereits bei geringeren Übersättigungen als bei isotropen Kristallen.

Anhand der vorausgegangenen Überlegungen läßt sich eine Aussage über die Grenzflächenenergie der Schmelze ableiten.

Anisotrope Kristalle haben Flächen minimaler Grenzflächenenergie. Diese Flächen sind im Gleichgewicht entsprechend groß. Je stärker anisotrop der Kristall ist, desto kleiner wird diese minimale Grenzflächenenergie.

Faßt man eine Schmelze in der Umgebung des Schmelzpunktes als Vielfalt subkritischer Keime auf, so sollte die Grenzflächenenergie der Flüssigkeit folgender Ungleichung folgen:

$$\gamma(\text{Flüssigkeit—Umgebung}) \leq \gamma_{\min}(\text{Festkörper—Umgebung}) \quad (2-13)$$

Die subkritischen Keime in der Oberfläche der Schmelze stellen sich so ein, daß die nach außen zeigenden Flächen minimale Grenzflächenenergie haben. Entsprechend sollten anisotrope Kristalle in der Schmelze eine geringere Grenzflächenenergie haben als vergleichbare isotrope Substanzen.

Anisotropie erleichtert die Keimbildung, mit dem Erfolg, daß Keimbildungsvorgänge bereits bei geringeren Übersättigungen spontaner verlaufen können. Entsprechend kleiner müssen die zeitlichen und örtlichen Temperaturabweichungen und die notwendigen Temperaturgradienten der Kristallzuchtapparaturen sein.

Als Sekundäreffekt wird die Grenzflächenenergie der Schmelze herabgesetzt. Dies wirkt sich überall dort aus, wo Flüssigkeitsoberflächen zum Stützen oder Zusammenhalten benötigt werden, wie z.B. beim tiegelfreien vertikalen Zonenziehen.

2.2. Methoden beim PbO

2.2.1. Allgemeines

Die Bleichalkogenide PbS, PbSe und PbTe sind bekannte Halbleiter, deren Eigenschaften von R. Dalven⁵⁾ geschildert werden. PbO paßt sich in diese Gruppe nicht stetig ein. (Abb. 4). Anstelle der kubischen Gittersymmetrie tritt eine Aufspaltung in eine tetragonale, rote Raumtemperaturphase: α -PbO und in eine orthorhombische, gelbe Hochtemperaturphase: β -PbO. Eine umstrittene γ -Phase ist ohne Bedeutung. In Abb. 5 sind die das PbO charakterisierenden Umwandlungstemperaturen dargestellt.

Beide Bleioxide haben Schichtstruktur mit van der Waals-Bindungen zwischen den Schichten und kovalenten Bindungen in den Schichten. Im Vergleich zu den anderen Bleichalkogeniden werden hier intermolekulare Bindungsanteile zugunsten intramolekularer Anteile abgeschwächt. Die orthorhombische Form entwickelt zusätzlich noch Kettenstrukturen, wie man dies in stärker ausgeprägtem Maße im Bereich organischer Molekulkristalle kennt.

PbO gewann ab etwa 1960 zunehmend Interesse durch die Entwicklung der Fernsehaufnehmeröhre Plumbicon[®], deren Hauptbestandteil eine PbO-Aufdampfschicht ist^{1) 2)}. Die meisten Arbeiten über PbO entstammen einer der drei Arbeitsgruppen^{6) bis 48)}:

- in Eindhoven in den Niederlanden
- in Leningrad in der Sowjetunion
- in mehreren Städten der Vereinigten Staaten

Während bereits 1941 von K. Frank und R. Raithe⁴⁹⁾ PbO-Aufdampfschichten hergestellt wurden, beginnt die systematische Zucht von Einkristallen erst später, wie dies anhand der folgenden Tabelle gezeigt werden soll:

- 1961 aus der PbO-Schmelze⁴⁷⁾
- 1963 aus konzentrierter KOH-Lösung²¹⁾
- 1965 hydrothermal⁸⁾
- 1967 aus konzentrierter NaOH-Lösung⁴⁸⁾
- 1967 aus der PbO-Schmelze⁴⁵⁾
- 1967 hydrothermal^{22) 35)}
- 1968 hydrothermal¹⁵⁾ (Erstmals mit LiOH)

Hydrothermale Verfahren setzten sich im Laufe der Zeit gegenüber den anderen zitierten Verfahren durch. Die aus hydrothermalen Verfahren gewonnenen Kristalle reichten jedoch in der Reinheit für den geplanten Zweck nicht aus, so daß eigene Zuchtexperimente notwendig wurden.

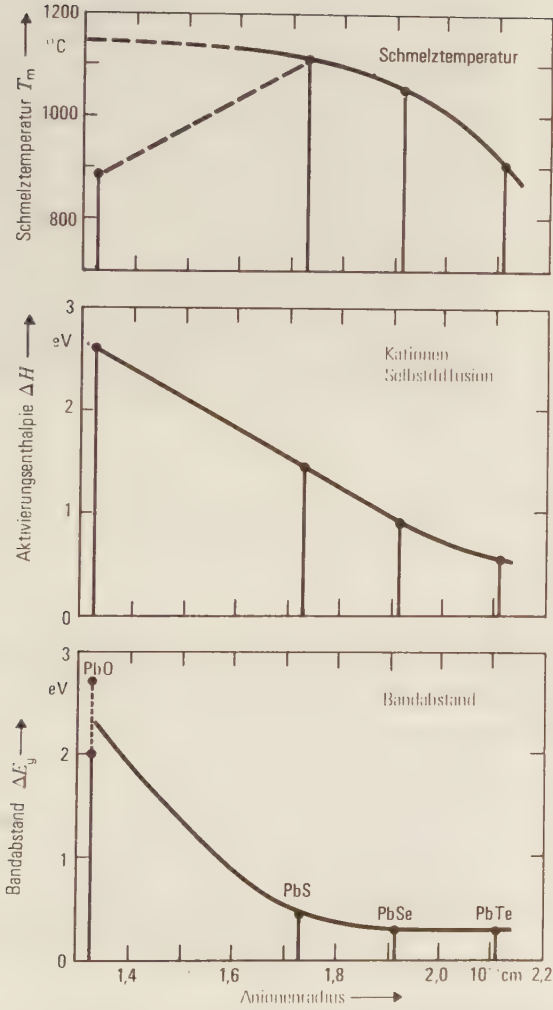


Abb. 4 Schmelztemperatur, Kationenselbstdiffusion und der Bandabstand als Funktion des Anionenradius der Bleichalkogenide

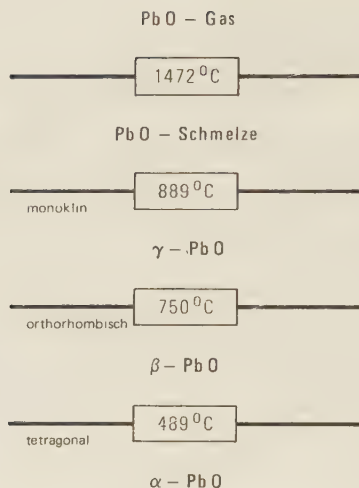


Abb. 5 Phasen des Bleimonoxids und zugehörige Übergangstemperaturen

Es soll nun einiges Vorbereitende zu den Kristallzüchtmöglichkeiten bei PbO gesagt werden. Die PbO-Schmelze erweist sich als aggressiv gegen bekannte Tiegelmateriale. Als Beispiele aus einer umfangreicheren Tiegeluntersuchung seien Folgende herausgegriffen:

- Pt-Tiegel
Die PbO-Schmelze nimmt etwa 1,3 % Pt auf.
- Al_2O_3 -Tiegel
Die PbO-Schmelze nimmt etwa 5 % Al_2O_3 auf *. Die Tiegel werden durch Rißbildung zerstört. Abb. 6 und 7.
- SiO_2 -Tiegel
PbO bildet mit SiO_2 niedrig schmelzende Bleigläser. Dies setzt auch ein, wenn zur Festigkeitssteigerung SiO_2 auf den Korngrenzen oxidkeramischer Werkstoffe wie z.B. MgO angereichert ist.

* Die Löslichkeit von Al_2O_3 konnte zur Zucht von Einkristallen aus Al_2O_3 bis zu einer Größe von ca. $0,5 \text{ cm}^3$ durch langsames Verdampfen des Lösungsmittel PbO ausgenutzt werden.

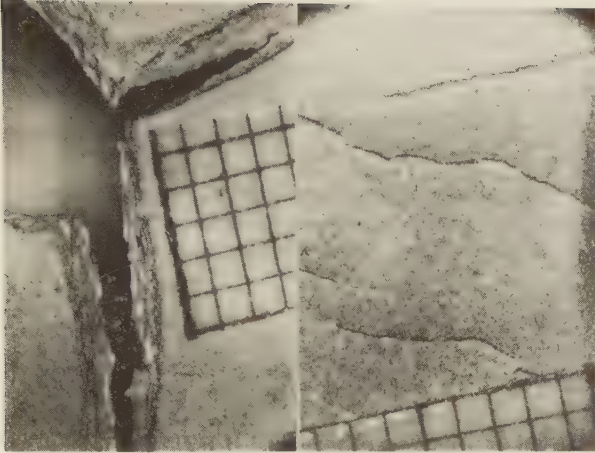


Abb. 6 und 7

**Al_2O_3 -Tiegel
von einer PbO -
Schmelze angegriffen**
(Größenvergleich durch
Millimeterpapier)

Trotz ausgedehnter Tiegelversuche konnte das Tiegelproblem nicht zufriedenstellend gelöst werden, so daß man, soweit dies möglich ist, auf Tiegel verzichten möchte.

Das stark anisotrope Kristallgitter des PbO erniedrigt nach der theoretischen Betrachtung in Abschnitt 2.1. die Grenzflächenenergie zwischen Umgebung und Schmelze. Dies mag eine Erklärung dafür sein, warum Versuche bei tieffreiem Zonenziehen und beim Czochralski-Verfahren fehlschlagen, weil die zusammenhaltende Wirkung der Oberflächenspannung nicht ausreichte.

Für Lösungszüchtungs-Verfahren, wie sie verschiedentlich in der Literatur durchgeführt worden sind ^{9) 21) 48)}, bieten sich KOH und NaOH an. Jedoch sind die dadurch eingebrachten Verunreinigungen für Detektoreinkristalle nicht tragbar. Unter den Begriff Lösungszüchten fallen auch die hydrothermalen Verfahren, die sich im abgeschlossenen System hoher Drucke und Temperaturen bedienen.

Auf der Suche nach neuen Kristallzuchtverfahren für PbO sollen folgende Versuche unternommen werden.

- a. Die Oxidation von Pb zu PbO -Einkristallen.
Zweckmäßigerweise liegt das Pb als Schmelze vor.
- b. Die Umwandlung von $\beta\text{-PbO}$ -Einkristallen in $\alpha\text{-PbO}$ -Einkristalle,
da erstere leichter herzustellen sind.
- c. Ein Gasphasentransport-Verfahren mit Luft als Trägergas

2.2.2. Die Oxidation von Blei

Von allen chemischen Reaktionen mit PbO als Endresultat schien die Reaktion:



wegen der erzielbaren hohen Reinheit besonders geeignet zu sein. Durch den Übergang zu flüssigem Blei ($T_m = 327^\circ\text{C}$) können Gitterfehlpassungen in der Grenzfläche vermieden werden. Bei derartigen Oxidationsreaktionen findet man häufig ein lineares Anlaufgesetz:

$$x = K_1(T) t \quad (2-15)$$

x = Schichtdicke

$K_1(T)$ = Reaktionskonstante = $K_{1,0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$

t = Zeit

Mit zunehmender Oxiddicke gewinnt die Diffusion die Kontrolle über die Kinetik. Das entsprechende Zeitgesetz lautet:

$$x^2 = K_2(T) t \quad (2-16)$$

Für Diffusionsmechanismen findet man 2 Fälle:

- Der Sauerstoff diffundiert durch die Oxidschicht nach innen, und oxidiert dort die innere Grenzfläche.
- Das Blei diffundiert durch die Oxidschicht nach außen, und wird dort an einer äußeren Grenzfläche oxidiert.

Für beide Fälle gilt das Zeitgesetz in gleicher Form.

Bei langsam * veränderlicher Temperatur gilt dieses Gesetz (2-16) noch differentiell:

$$\frac{d}{dt} x^2 = K_2(T) = K_{2,0} \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{kT}\right) \quad (2-17)$$

Isotherme Oxidationsversuche wurden bereits von R.Lindner und H.N.Terem^{50) 51)} durchgeführt. Die stark streuenden Ergebnisse sollen anhand von Experimenten mit konstanter Aufheiz- und Abkühlrate überprüft werden. Durch die Formel (2-17) sind derartige Experimente leicht auszuwerten.

Zur Messung der Oxidationskinetik wurde eine Thermowaage verwendet, die sehr kleine Gewichtsänderungen kontinuierlich aufzeichnen konnte. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten lagen bei 20 K/h, die eingesetzte Bleimenge bei 2 g. Das Ergebnis dieser Versuche ist zusammenfassend in Abb. 8 dargestellt.

* langsam veränderliche Temperatur: Während der Transitzeit der Atome oder Ionen sollte sich die Temperatur nicht merklich ändern.

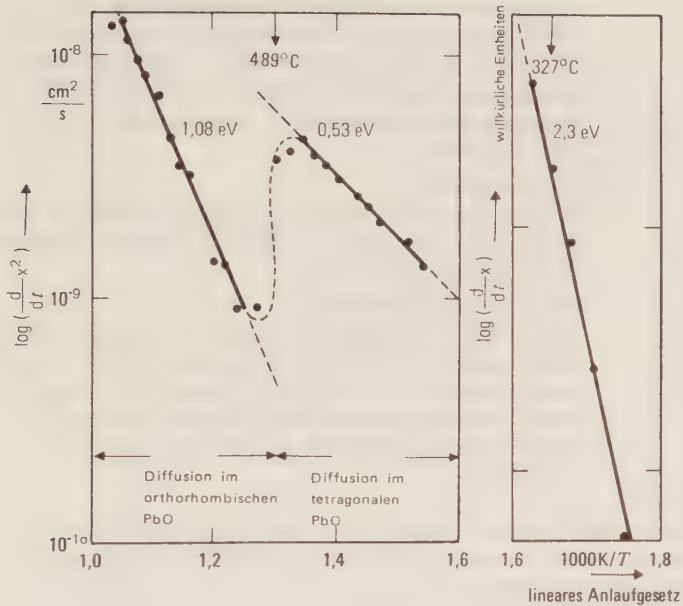


Abb. 8 Oxidationskinetik von Blei

Man kann 4 Bereiche unterscheiden:

- den Anlauf-Bereich

Aus dem hier experimentell nachgewiesenen linearen Anlaufgesetz (2–15) wurde eine Aktivierungsenthalpie ΔH von $2,3 \text{ eV}$ bestimmt, deren Übereinstimmung mit der Oxidationsenthalpie von $2,25 \text{ eV}$ jedoch zufällig sein kann, da mehrere Mechanismen zur Erklärung linearer Anlaufgesetze herangezogen werden können.

- die Diffusion im tetragonalen PbO

In diesem Bereich ist ein parabolisches Wachstumsgesetz gültig. Die Aktivierungsenthalpie wurde mit 0,53 eV bestimmt. Entsprechende Untersuchungen von R.Lindner und H.N.Terem^{50) 51)} ergaben mit radioaktiven Rückstoßmethoden einen Wert von 0,56 eV für die Diffusion von ²¹²Pb. Wir haben es demnach in diesem Bereich mit der Oxidation an einer äußeren Grenzfläche zu tun.

- der Übergangsbereich

Es handelt sich um einen Übergangsbereich zwischen der tetragonalen und der orthorhombischen Modifikation (489°C) mit Änderungen der Wachstumsrate um etwa eine Größenordnung.

- die Diffusion im orthorhombischen PbO

Auch hier gilt ein parabolisches Wachstumsgesetz. Die zugehörige Aktivierungsenthalpie wurde mit 1,08 eV ermittelt. Das entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem Wert von 0,96 eV von B.A.Thompson und R.L.Strong⁵²⁾, der durch massenspektrometrischen Nachweis von eindiffundiertem ¹⁸O bestimmt wurde. Hier tritt demnach die Oxidation an einer inneren Grenzfläche auf.

Eine Stichprobe über den Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Oxidation ist in Abb. 9 dargestellt. Es zeigte sich, daß bei 20 Vol% O₂ und bei 2,5 Vol% O₂ keine Unterschiede im Oxidationsverhalten festzustellen waren.

Für die Einkristallzucht ergeben sich damit folgende Aussagen:

Die Oxidation eines Bleieinkristalls oder einer Bleischmelze zu tetragonalem PbO verläuft für Einkristallzuchtzwecke zu langsam.

Die bei höheren Temperaturen entstehende β -Phase wächst entsprechend schneller, jedoch zerstört die Phasenumwandlung die Einkristallinität.

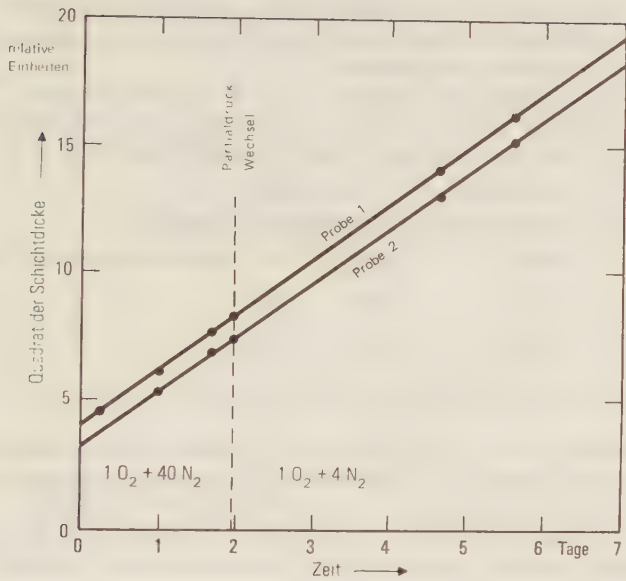
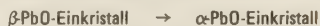


Abb. 9 Isotherme Oxidation von 2 Pb-Proben bei 460°C und Sauerstoffpartialdruck-Wechsel

2. 2. 3. Die $\beta \rightarrow \alpha$ - Umwandlung

Es stellte sich nach den ersten Kristallzucht-Experimenten heraus, daß β -PbO-Einkristalle leichter herzustellen waren als solche aus α -PbO. Damit wurde die Phasenumwandlung zur Herstellung von α -PbO-Einkristallen interessant.

Strukturanalysen der beiden Substanzen wurden von 1924 bis heute mittels Röntgen-^{30) 38) 39) 48) 55)} und Neutronenbeugung^{53) 54)} durchgeführt. In Abb. 10 und Abb. 11 sind die Strukturen dargestellt. 1967 fanden R.Söderquist und B.Dickens⁴⁸⁾ folgende Umwandlung:



Röntgenografisch galten folgende elementaren Orientierungszusammenhänge:

$\langle 100 \rangle_{\beta}$	$\rightarrow$	$\langle 110 \rangle_{\alpha}$	-2% Längenänderung bezogen auf β -PbO
$\langle 010 \rangle_{\beta}$	$\rightarrow$	$\langle \bar{1}10 \rangle_{\alpha}$	+18%
$\langle 001 \rangle_{\beta}$	$\rightarrow$	$\langle 001 \rangle_{\alpha}$	-13%

Dies bedeutet: Schicht geht in Schicht über. Das Gesamtvolumen ändert sich um + 3%.

Diese Umwandlung konnte an eignen Kristallen trotz unterschiedlicher Wärmebehandlungen nicht nachvollzogen werden. Die von R.Söderquist et al.⁴⁸⁾ verwendeten Kristalle waren aus alkalischen Lösungen hergestellt worden, und waren dementsprechend stark verunreinigt. Offenbar tritt infolge der Platzwechsel-fördernden Wirkung einiger Fremdatome die Umwandlung dieses Typs erst bei höheren Verunreinigungsgraden auf. Bei reineren Kristalle kommt dafür ein martensitischer Typ von Umwandlung vor.

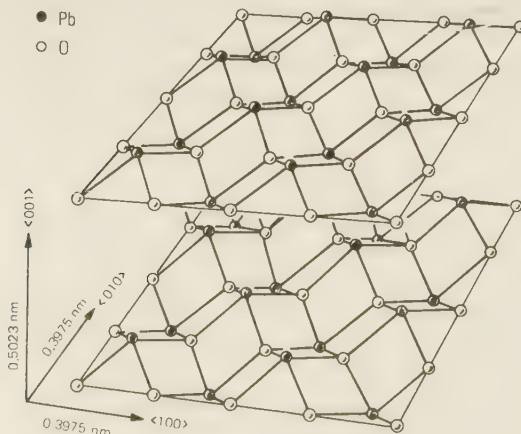


Abb. 10 Räumliche Struktur von α -PbO

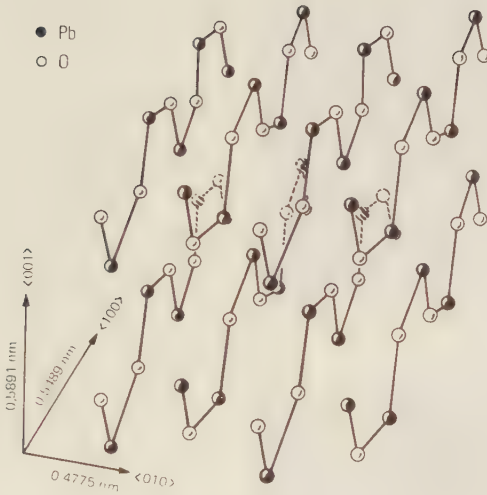


Abb. 11 Räumliche Struktur von β -PbO

Diesen Typ kann man auf verschiedene Weisen erhalten:

- durch mechanisches Verletzen des Kristalls mit einem spitzen Gegenstand wie z.B. einer Pinzette
- durch thermische Spannungen beim Abkühlen

Von der belasteten Stelle aus breiten sich rote Nadeln mit einer Geschwindigkeit bis zu 1 cm/s in den Kristall aus. (Abb. 12, Abb. 13). Die Kristalle ließen sich aufgrund der Oberflächenstrukturen unter dem Lichtmikroskop orientieren. (Abb. 14).

Diese roten Nadeln traten ausschließlich in zwei Richtungen auf:

$$\langle 310 \rangle_{\beta} \quad \text{und} \quad \langle \bar{3}10 \rangle_{\beta}$$

Zur näheren Untersuchung wurde ein Interferenzmikroskop eingesetzt. In Abb. 15 ist Oberflächenprofil am Orte einer Umwandlungslinie gezeigt. Der Einbruch bei der Umwandlungslinie hat etwa 12% der Probendicke, welches den 13% Längenänderung der kontinuierlichen Umwandlung entspricht. Die Umwandlungslinie ist von einem Spannungsfeld umgeben, das in monochromatischem Licht sichtbar gemacht werden kann. In Abb. 16 ist dies dargestellt.

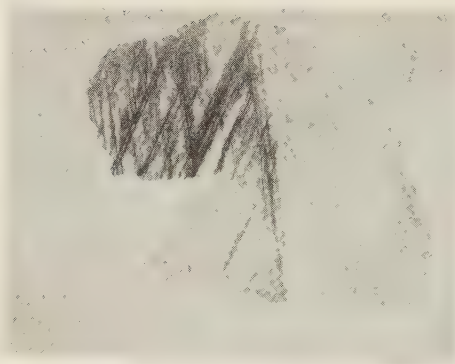


Abb. 12
 β -PbO-Einkristall
 mit Umwandlungslinien

5 mm



Abb. 13
 β -PbO-Einkristall
 mit Umwandlungslinien

100 μ m

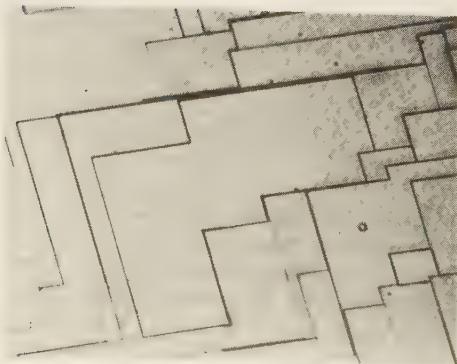


Abb. 14
 β -PbO-Einkristall
 mit Wachstums-
 stufen
 Orientierung der
 (001)-Flächen

50 μ m



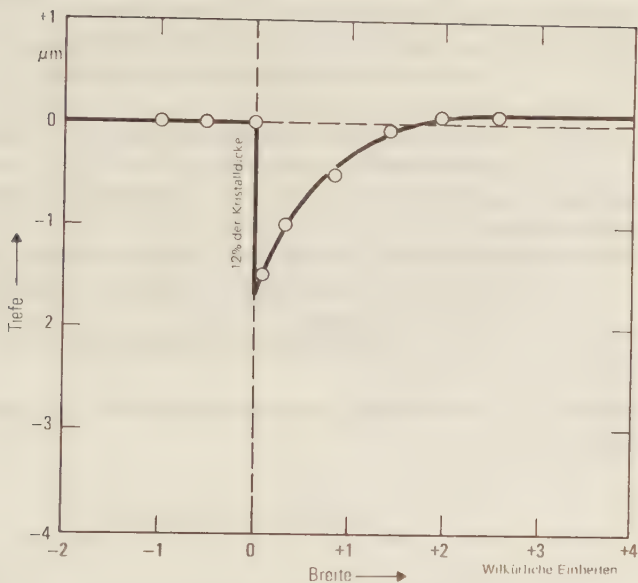


Abb. 15 Oberflächenprofil in der Nähe einer Umwandlungslinie
(Interferenzmikroskop)

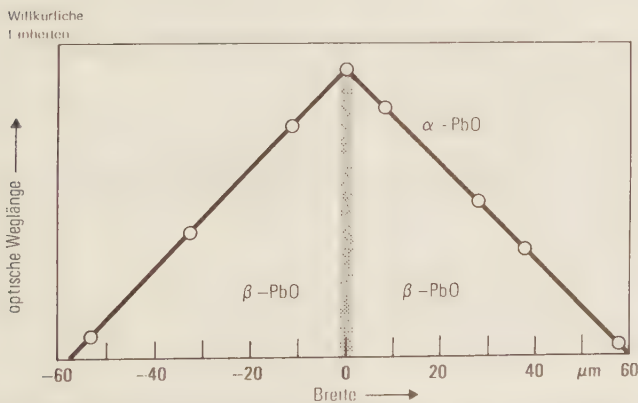


Abb. 16 Spannungsfeld einer Umwandlungslinie

Die Umwandlungsenthalpie ist mit 240 Ws/Mol ^{29) 56)} niedrig. Der Wert $290\,000 \text{ Ws/Mol}$ ⁵⁷⁾ überschreitet die Verdampfungsenthalpie, und muß angezweifelt werden.

Die hohe Stabilität der metastabilen β -Phase basiert auf folgenden Ursachen:

- Die Triebkraft für die Umwandlung ist durch die niedrige Umwandlungsenthalpie gering.
- Die Potentialschwelle der Umwandlung ist durch die dazu nötige starke Veränderung im Gitter hoch.

Nur diese hohe Stabilität läßt β -PbO-Einkristalle für Detektoruntersuchungen weiterhin interessant erscheinen.

Für die Umwandlung Einkristall $\rightarrow$ Einkristall ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Die kontinuierliche Umwandlung ⁴⁸⁾ ist wegen der hohen Verunreinigungsgrade ungeeignet.
- Die diskontinuierliche martensitische Umwandlung zerstört die Einkristallinität.

Die Möglichkeit der Phasenumwandlung im einkristallinen Zustand wird zusammenfassend negativ beurteilt.

Zusatzbemerkung: Man findet Parallelen zur Umwandlung bei Stählen, wenn man deren kubische Gitter gleichsinnig verzerrt.

2.2.4. Gasphasentransport – Verfahren

Die praktische Erfahrung zeigt, daß Dampfdrucke zwischen 10 und 1000 Pa für Sublimations-Verfahren besonders günstig sind.⁵⁸⁾ Für PbO ist dies der Bereich des Schmelzpunktes (889°C). Zur Herstellung von β -PbO-Einkristallen wurde das in Abb. 17 skizzierte Sublimations- bzw. Gasphasentransport-Verfahren entwickelt. Als Quelle diente eine PbO-Schmelze in einem Oxidkeramik-Schiffchen. Der Ofen hatte an dieser Stelle ca. 950°C. Als Transportgas diente Luft, und für besondere Versuche mit Stickstoff vermischte Luft. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte über die Schrägstellung des Ofens und die Ein- und Austrittsöffnungen verändert werden. Entsprechend der Theorie der Keimbildung konnten drei Temperaturbereiche beobachtet werden, in denen verschiedene Kristallwachstumsmechanismen vorherrschten.

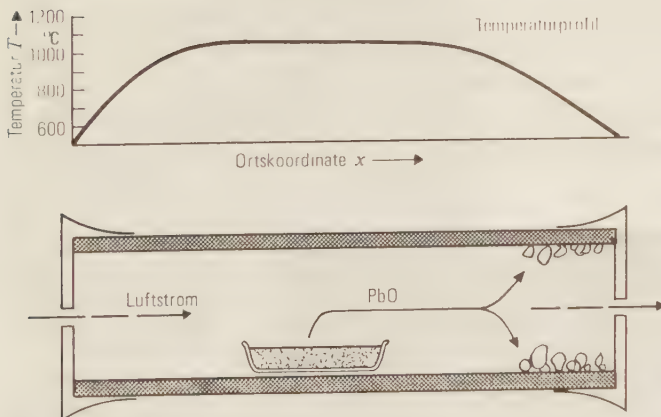


Abb. 17 Standard-Verfahren zur Herstellung von β -PbO-Kristallplättchen aus der Gasphase

- über 800°C : Hier entstehen runde Scheiben mit Wachstumsspiralen. (Abb. 18). Auf der Kristalloberfläche findet man nahezu ausschließlich gekrümmte Stufen. Die maximale Größe der Kristalle lag bei Flächen von 1 cm^2 und Dicken von $20\text{ }\mu\text{m}$. Dieses Spiralwachstum kann bereits bei sehr geringen Übersättigungsgraden ablaufen.
- zwischen 750 und 800°C : Hier entstehen rautenförmige Kristalle mit gradlinigen Oberflächenstufen. (Abb. 19). Es ist anzunehmen, daß es sich hierbei um zweidimensionale Keimbildung handelt.
- In den kälteren Bereichen des Rohres konnten Beispiele von dendritischem Wachstum (Abb. 20) festgestellt werden.

Häufig findet man bei geringem Sauerstoffgehalt des Trägergases oder bei Verunreinigungen durch Pt oder Bi grünliche Kristalle. Diese Farbe war durch eine Wärmebehandlung bei 400°C im Vakuum nicht zu verändern. Die gleiche Wärmebehandlung an Luft erbrachte die gewohnte Gelb-Färbung. Es wird daraus geschlossen, daß die grünliche Farbe einem Sauerstoffunterschuß oder einem Bleiüberschuß zuzuordnen ist.

Den Einfluß von eingebrachten Verunreinigungen kann man unter Hinzunahme von Literaturwerten¹¹⁾ beschreiben:

- Si, Ge, P, As, Sb, Te, Mo, W stabilisieren das $\beta\text{-PbO}$
- Na, K, Zn stabilisieren das $\alpha\text{-PbO}$

Vergleicht man beide Gruppen, so hat letztere in der Regel größere Ionenradien, größere Oxidationsenthalpien und Wertigkeiten ≤ 2 .

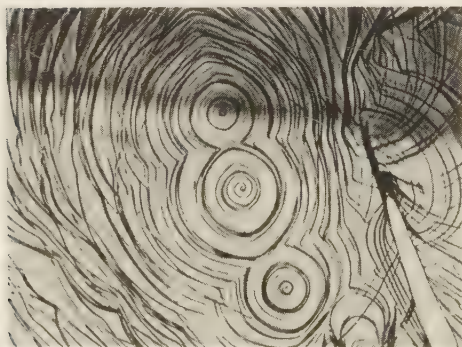


Abb. 18
 $\beta\text{-PbO}$ -Einkristall
mit Wachstumsspiralen
Stufenhöhe ca. 10^{-8} m
 $50\text{ }\mu\text{m}$

Bemerkung: Dort wo es ausschließlich auf die mechanische Stabilität der PbO -Kristalle ankommt, ist eine Dotierung von 1% Bi angebracht. Darüberhinaus wird die Einkristallzucht erleichtert.

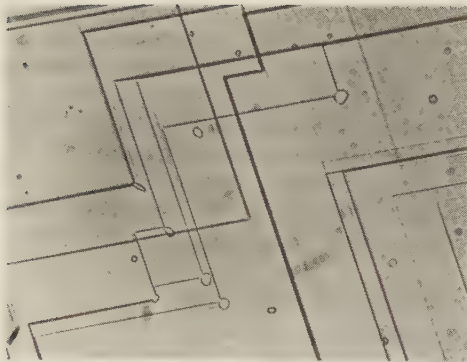


Abb. 19
 β -PbO-Einkristall mit
Wachstumsstufen, die
teilweise an Hindernissen
festgehalten werden

50 μ m

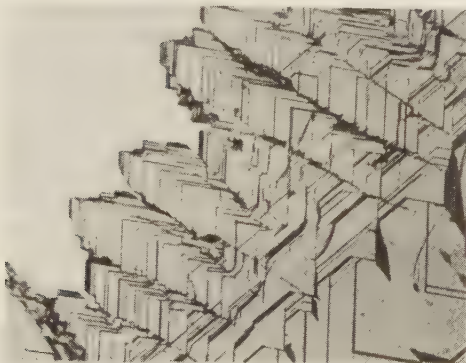
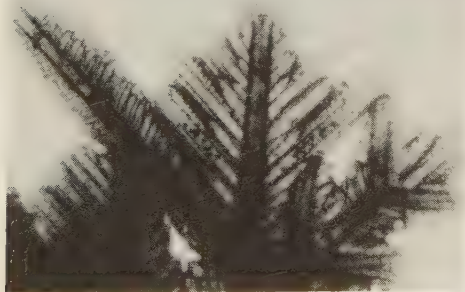


Abb. 20 a und b
PbO
Dendritisches
Wachstum

50 μ m



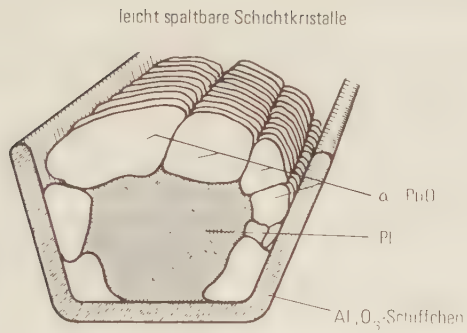


Abb. 22 Wachstumsverhalten von α -PbO - Einkristallen auf einer Pb - Schmelze

2.3. Methoden beim PbJ_2

2.3.1. Allgemeines

Beim PbJ_2 bestehen in den Eigenschaften manche Ähnlichkeiten zum PbO . Das trigonale Schichtgitter wird durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Der Schmelzpunkt (412°C) und der Siedepunkt (872°C) liegen niedrig.

Das physikalische Interesse an PbJ_2 wuchs, als es gelang auf der Basis einer fotochemischen Zersetzung bei Temperaturen um 200°C mit Licht oder Röntgenstrahlung fotografische Bilder aufzunehmen.^{59) 60) 61) 62) 63) 64)}. In Abb. 23 liegt eine Aufnahme vor, in der dieser Prozeß nachvollzogen wurde (5 min 200°C 25W Lampe aus 20 cm Entfernung).

Für die Zucht von Einkristallen gelten ähnliche Gesichtspunkte wie beim PbO . In der Literatur wird häufig ein Verfahren zitiert, bei dem Kristalle aus einem gelartigen Lösungsmittel aus-
geschieden werden.^{65) 66) 67) 68)}



Abb. 23
 PbJ_2 -Einkristall
belichtet bei ca. 200°C
Das Objekt war eine
kleine Golddraht-
spirale

5 mm

2.3.2. Gasphasentransport – Verfahren

Für erste Züchtungsversuche wurde das Gasphasen-Transport-Verfahren des PbO mit den entsprechenden notwendigen Änderungen übernommen.

Das als Quelle dienende flüssige PbJ_2 wurde auf einer Temperatur von ca. 550°C in der Ofenmitte in einem Oxidkeramik- oder Quarzglas-Schiffchen gehalten. Als Trägergas diente Formiergas ($4 \text{ N}_2 + 1 \text{ H}_2$). Bei den Kristallen, die etwa die gleichen Dimensionen erreichten wie beim PbO (1 cm^2 bei einer Dicke von ca. $30 \mu\text{m}$) konnten in den entsprechenden Temperaturbereichen Wachstumsspiralen und Wachstumskanten festgestellt werden. (Abb. 24 und 25).

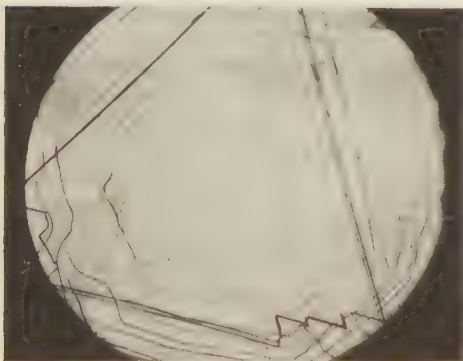


Abb. 24
 PbJ_2 -Einkristall
mit Wachstums-
spiralen in
Dreiecksform

$100 \mu\text{m}$

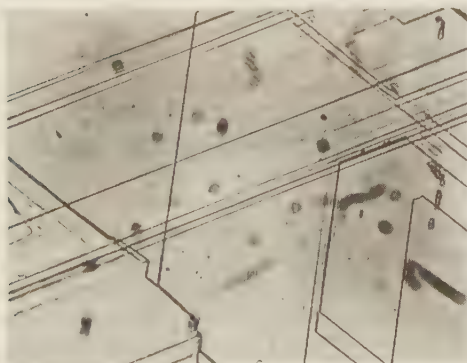


Abb. 25
 PbJ_2 -Einkristall
mit Wachstums-
stufen

$50 \mu\text{m}$

2.3.3. Zonenschmelz - Verfahren

Die Verträglichkeit der PbI_2 -Schmelze mit Quarzschiffchen ermöglichte ein Zonenschmelzverfahren. In einem evakuierten Quarzrohr ist eine Quarzampulle mit PbI_2 -Füllung untergebracht. Mit einem ca. 2 cm breiten Ringstrahler konnte das PbI_2 im Vakuum lokal aufgeschmolzen werden. Das Verfahren mußte wegen der fotochemischen Zersetzung im Dunkeln betrieben werden. (Abb. 26).

Die maximale Reinheit der Kristalle wurde bereits nach 2 bis 3 Durchgängen erzielt. Die Vorschubgeschwindigkeit lag bei etwa 1 cm/h. Auf diese Weise wurden Kristalle mit Volumina bis zu mehreren cm^3 hergestellt. Die Kristalle waren sehr weich, und daher nicht ohne erhebliche Verbiegung spaltbar. Selbst Spaltversuche bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs brachten nicht den gewünschten Erfolg.

Für die Detektoruntersuchungen wurden im wesentlichen die Kristalle verwendet, die nach dem Gasphasentransportverfahren hergestellt worden waren.

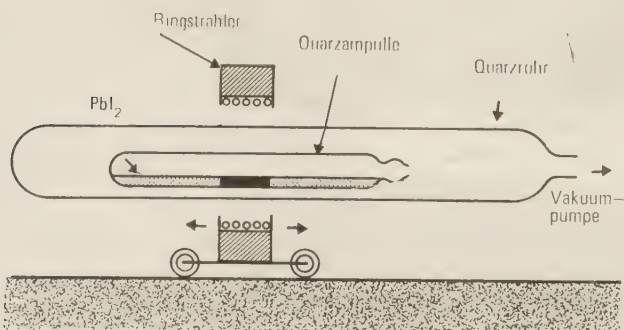


Abb. 26 PbI_2 -Einkristallzucht mit einem bewegten Ringstrahler

2.4. Methoden beim HgJ_2

2.4.1. Allgemeines

HgJ_2 weist viele Parallelen zu PbO auf. Es besitzt ebenfalls eine rote tetragonale und eine gelbe orthorhombische Form. Der Umwandlungspunkt liegt bei 127°C , der Schmelzpunkt bei 257°C . Diese niedrigen Werte sind möglicherweise der Grund, warum sich nur wenige Arbeiten mit HgJ_2 beschäftigen.^{69) 70) 71) 72)}

Die gelbe Form ist gegenüber dem orthorhombischen PbO wesentlich instabiler. Sie wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten in die rote tetragonale Form um. Dies geschieht nach einem ähnlichen martensitischen Mechanismus wie beim PbO . Man kann auch dort Nadeln beobachten, die nach und nach durch ihr Wachstum die Einkristallinität zerstören. Aus diesem Grund ist ausschließlich die tetragonale Form für das geplante Ziel von Interesse. Dieses tetragonale Gitter hat von den bisher betrachteten Substanzen die höchste Symmetrie bzw. die geringste Neigung zur Anisotropie.

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten der Kristallzüchtung wurde das Züchten aus der Lösung und ein Sublimationsverfahren ausgewählt.

Versuche direkt die Synthese von Hg und J_2 zur Einkristallzucht heranzuziehen, erwiesen sich als grundsätzlich möglich, jedoch als experimentell wenig geeignet.

Bei Verfahren über die Schmelze störte die chemische Zersetzung bei höheren Temperaturen, die größere Mengen von Jod freisetzte.

2.4.2. Züchten aus der Lösung

Zur Herstellung der ersten Kristalle wurde die einfache und bekannte Methode des Lösungszüchtens eingesetzt. HgJ_2 löst sich bei Raumtemperatur bis zu etwa 1% in Azeton. Durch kontrollierte Verdampfung einer gesättigten Lösung entstanden in ca. 1 bis 3 Wochen quaderförmige Einkristalle mit einer maximalen Ausdehnung von $3,5 \cdot 7 \text{ mm}^3$. Durch Erwärmen des Azetons auf 30 bis 40°C wurde die Wachstumsgeschwindigkeit erhöht und die durchschnittliche Kristallqualität verbessert. Rührversuche und thermische Isolierung zur Vermeidung von Temperaturschwankungen brachten keine wesentliche Verbesserung.

Nahezu alle Kristalle hatten (001)-Flächen mit Löchern, während die übrigen Flächen glatt waren. In einigen Fällen konnten die schadhaften Außenteile des Kristalls abgespalten werden. Im Inneren waren diese Kristalle dann optisch klar.

2. 4. 3. Sublimations - Verfahren

HgJ_2 -Kristalle lassen sich wegen des relativ hohen Dampfdrucks gut durch Umsublimieren züchten. Die besten Erfolge wurde bei Temperaturen zwischen 120 und 150°C erzielt.

Zu diesem Zweck wird HgJ_2 -Pulver hoher Reinheit im Vakuum in Quarz- oder notfalls Glasampullen eingeschmolzen. Eine derartige Ampulle ist in Abb. 27 gezeigt.

Um störende Keime zu entfernen, wird die vorgesehene Kristallwachstumszone lokal erhitzt.

HgJ_2 -Partikel verdampfen auf diese Weise und schlagen sich im kälteren Bereich nieder.

Der für den Transport in der Ampulle notwendige Temperaturgradient kann auf die verschiedensten Weisen erzeugt werden:

- Verwendung des natürlichen Gradienten eines Widerstandsofens
- Verwendung mehrerer getrennt geregelter Heizbänder
- Verwendung von Flüssigkeitsbädern

Bei der in Abb. 27 gezeigten Methode wurden Heizbänder verwendet. Innerhalb einer Woche entstanden Kristalle mit einer maximalen Ausdehnung von etwa 3·3·4 mm³, die im Durchschnitt wesentlich höhere Qualität besaßen als die Lösungsgezüchteten.

Als Variation dieses Verfahrens wurde folgendes Verfahren entwickelt. Die Ampullen wurden mit Al-Folie umwickelt, und vertikal in ein Glycerin-Heizbad bis zu einer Höhe von etwa 70% der Gesamthöhe eingetaucht. Das Glycerin-Bad hielt eine Temperatur von 127°C mit geringer Schwankungsbreite konstant.

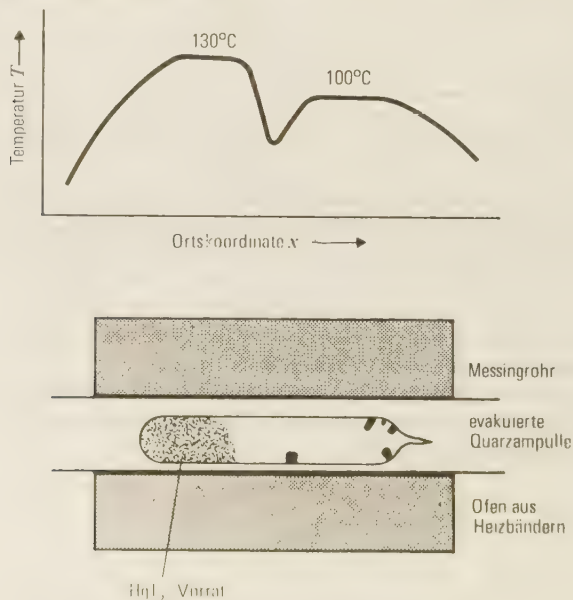


Abb. 27 HgJ_2 - Kristallzuchtverfahren über die Gasphase

3. Detektoreigenschaften

3.1. Wirkungsweise und Funktionskriterien

Die Detektoren, von denen hier die Rede ist, dienen zum Nachweis und zur Energiebestimmung von Kernteilchen und Quanten. Zur Beschreibung der Funktionsweise sind Kenntnisse über die Wechselwirkung von Strahlung und Materie nötig.

α -Teilchen

α -Teilchen hinterlassen in einer Nebelkammer eine Spur. Im Festkörper besteht diese Spur aus Ladungsträgern, die längs des Weges abgestreift bzw. erzeugt werden. Durch diesen Vorgang wird dem Teilchen Energie entzogen, d.h. es wird gebremst.

γ -Quanten

Absorptionsvorgänge von γ -Quanten in Materie beruhen auf 3 physikalischen Vorgängen:

- Fotoeffekt
- Comptoneffekt
- Paarerzeugung

Wichtig für die Detektorfunktion ist der Fotoeffekt. Die γ -Energie überträgt sich auf ein Elektron, das dann durch ähnliche Vorgänge wie beim α -Teilchen Energie verliert.

Näheres über die Wechselwirkung von α -Teilchen und γ -Quanten mit Materie findet man in Lehrbüchern der Kernphysik ⁷⁴⁾.

Die Energiebilanz ist bei beiden Fällen ungefähr gleich: Die einfallende Energie wird zu ca. 1/3 für die Erzeugung von freien Ladungsträgern und zu etwa 2/3 zur Erzeugung von Phononen verwendet. Demnach ist bei diesen Vorgängen die effektive Ladungsträgerpaar-Bildungs-Energie:

$$E_{\text{eff}} \approx 3 E_g \quad (3-1)$$

E_g ist die eigentlich zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares notwendige Energie, der Bandabstand des Halbleiters.

Was geschieht nun im Inneren des Kristalls mit den Ladungsträgern?

Zwei Vorgänge sind von Bedeutung:

- das Einfangen in Fallen (amerikanisiert: trapping)
- das „Absaugen“ zu den Elektroden

Rekombinationseffekte spielen eine geringere Rolle. Wichtig für den Betrieb als Detektor ist die bereits in Abschnitt 1.2. angegebene Formel:

$$n_{\text{ex}} \gg n_{\text{eq}} \quad (3-2)$$

Aus dieser Formel resultiert die Forderung nach geringen Dunkelströmen, wie man sie in Halbleitern mit hohem Bandabstand bereits ohne Kühlung und pn-Übergang erwartet.

Durch das Einfangen in Fallen wird die Überschußkonzentration n_{ex} im allgemeinen nach einer Kinetik 1. Ordnung abgebaut: *

$$\frac{d}{dt} n_{ex} = - \frac{1}{\tau} n_{ex} \quad (3-3)$$

τ entspricht einer mittleren Lebensdauer bis zum Einfangen:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} t n_{ex} dt}{\int_0^{\infty} n_{ex} dt} \quad (3-4)$$

Im elektrischen Feld E wird der Detektor der Länge L in der Zeit t_L durchquert, wenn man von Trapping-Effekten absieht.

$$t_L = \frac{L}{\mu E} = \frac{L^2}{\mu U} \quad (3-5)$$

μ = Beweglichkeit

Man möchte nun möglichst wenig Ladungsträger durch Trapping verlieren. Diese Forderung kann man nun im Zeitbereich, im Ortsbereich und dimensionslos darstellen:

$$\bullet \text{ Zeitbereich: } t_L \ll \tau \quad (3-6)$$

$$\bullet \text{ Ortsbereich: } L \ll s^{**} = \mu \tau \frac{U}{L} \quad (3-7)$$

$$\bullet \text{ dimensionslos: } 1 \ll \Lambda =: \frac{\tau}{t_L} = \frac{s}{L} \quad (3-8)$$

Für Λ kann man sinngemäß die Bezeichnungen: relativer Schubweg, relative freie Driftzeit oder Trappingparameter verwenden.

Wir kommen zum Hauptkriterium für die Funktionstüchtigkeit eines Kristalldetektors. Zu diesem Zweck werden Elektronen und Defektelektronen getrennt betrachtet:

$$\bullet \text{ Hauptkriterium: } \Lambda_i \gg 1 \quad \text{für } i = + \text{ und } - \quad (3-9)$$

Der im Detektor zurückgelegte Weg eines an beliebiger Stelle des zählempfindlichen Volumens erzeugten Ladungsträgerpaares beträgt damit:

$$l_+ + l_- \approx L \quad (3-10)$$

* Im Folgenden wird zunächst nur eine Ladungsträgersorte betrachtet. Der an sich notwendige Index i wird aus Gründen der Übersichtlichkeit zunächst weggelassen.

** s = mittlerer freier Driftweg oder Schubweg, d.h. der mittlere in Richtung des elektrischen Feldes zurückgelegte Weg bis zu einem Trappingvorgang.

Der Gesamtbeitrag aller erzeugten Ladungsträgerpaare (Anzahl = n_o) ist zum Stromstoß Q berechnet sich wie folgt:

$$Q = \int_0^{t_L} I \, dt = \sum_i \int_0^{t_L} e_o v_i \frac{n_o}{L} \, dt = \approx e_o n_o \quad (3-11)$$

Je besser die Ungleichungen (3-9) des Hauptkriteriums gelten, desto mehr ist man berechtigt das Zeichen $\approx$ durch ein Gleichheitszeichen $=$ zu ersetzen.

Der Stromstoß Q wird elektronisch registriert. Die Meßanordnung ist in Abb. 28 gezeigt, sie entspricht einer üblicherweise für diesen Zweck verwendeten Anordnung.

Durch Eichung oder durch Ausnützen der Beziehung (3-1) ist die Energie des einfallenden Kernteilchens oder Quants bestimmt:

$$E \approx \frac{Q}{e_o} 3 E_g \quad (3-12)$$

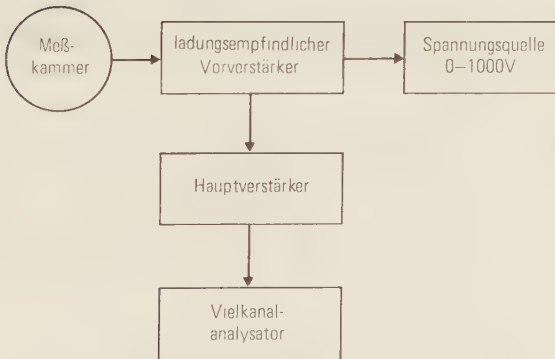


Abb. 28 Meßanordnung für α -Teilchen-Messung

Bei besonders ausgewählten Kristallen aus Si, Ge, CdTe und GaAs konnte bisher die Gültigkeit des Hauptkriteriums (3-9) nachgewiesen werden. Darüberhinaus sind keine Materialien bekannt geworden. Daher sind sie als Detektoren in der γ -Spektroskopie geeignet. Für Untersuchungszwecke kann man das Hauptkriterium etwas abschwächen:

$$\bullet \text{ Sonderkriterium: } \Lambda_1 \gg 1 \text{ und } \Lambda_2 \ll 1 \quad (3-13)$$

Zwei Sonderfälle, bei denen dieses Sonderkriterium (3-13) sinnvoll eingesetzt werden kann, sollen im Folgenden skizziert werden:

• Fall A

Einfallende α -Teilchen haben eine solch hohe Energie, daß sie den Kristall durchqueren und auf der Rückseite wieder verlassen können.

Unter der Bedingung (3-13) werden ausschließlich die Ladungsträger der Sorte 1 über den Stromstoß Q registriert. $\rightarrow$

$$Q = e_0 \cdot \frac{n_0}{2} \quad (3-14)$$

Im Anhang I wird Q für den Fall $\Lambda_2 \ll 1$ und Λ_1 variabel berechnet.

Wenn nun die Reichweite der α -Teilchen kleiner gemacht wird als die Detektordicke L , etwa durch Vorabsorption in Al-Folien, kann unter Gültigkeit von (3-13) durch Umpolen der Spannung U das Vorzeichen der Ladungsträgersorte 1 bestimmt werden, da die Impulshöhe Q je nach Polung unterschiedlich ist. *

• Fall B

Die einfallenden Kernteilchen oder Quanten haben eine solch kleine Energie, daß sie bereits in Oberflächennähe vollständig absorbiert werden:

$$\text{d.h. Eindringtiefe} \ll L$$

Bei entsprechender Polung der Spannung ist in diesem Fall der Stromstoß:

$$Q = e_0 \cdot n_0 \quad (3-15)$$

bei Umpolung:

$$Q \approx 0 \quad (3-16)$$

d.h. auch hier kann das Vorzeichen der Ladungsträgersorte 1 bestimmt werden.

Wenn das Sonderkriterium (3-13) erfüllt ist, sind Detektoren in den Fällen A und B in der Lage die von einem Teilchen im Kristall deponierte Energie zu bestimmen.

* Auf diese Weise wurde bei β -PbO die dominierende Ladungsträgersorte 1 bestimmt. Es handelte sich um Elektronen.

Die Energie bzw. der Stromstoß Q erscheint nicht als exakte Größe. Man findet in jedem Falle eine Verteilung $N(Q)$. Diese Verteilung beruht auf mehreren statistischen Einflüssen:

- Statistik in der Ladungsträger-Erzeugung
- Statistik in der Ladungsträger-Sammlung
- Statistik in der Elektronik

Die Verteilung $N(Q)$ erhält man elektronisch aus einem Vielkanalanalysator. Nur wenn die Verteilung ein Maximum enthält, ist eine Energiebestimmung möglich. Je besser die Ungleichung des Hauptkriteriums (3–9) erfüllt ist, desto schärfer wird dieses Maximum d.h. desto kleiner wird die Halbwertsbreite des Maximums und umso besser kann die Energie aufgelöst werden.

Fassen wir diesen Abschnitt zusammen:

- Für γ -Detektoren wird das Funktionskriterium (3–9) angestrebt.
- In Sonderfällen und für Materialuntersuchungen reicht das Sonderkriterium (3–13) aus.

3.2. Detektoreigenschaften der Kristalle

Da die Formel $\Lambda_1 = \mu_i \tau_i \cdot L^{-2}$ (3-5) und (3-8) die Detektordicke quadratisch reziprok enthält, sind dünne Kristalle dort vorteilhaft, wo es mehr um die Messung der Detektor-Eigenschaften geht, als um hohe Absorption bzw. Ausbeute.

β -PbO

Die hergestellten, 20 μm dicken Einkristalle sind für Untersuchungszweck richtig dimensioniert. Die Kristalle wurden im frisch gezüchteten Zustand weiterverarbeitet. Auf Reinigungs- und Ätzprozesse wurde verzichtet, da Lösungsmittel und Wasser die Oberfläche der Kristalle trüben. Die eigentliche Präparation bestand aus dem Kontaktieren. Kontakte wurden experimentell hergestellt durch:

- Aufschmelzen von In-Folien ($T_m=156^\circ\text{C}$)
- Aufbringen von Leitsilber
- Aufdampfen von Au.

Letztere setzten sich durch. Sie bestanden aus einem aufgedampften Goldfleck von etwa 2,5 mm Durchmesser auf der Vorder- und auf der Rückseite. Die weitere Verbindung zur Elektronik stellte ein leicht federnder Bronze-Draht her. Die Meßkammer ist in Abb. 29 gezeigt.

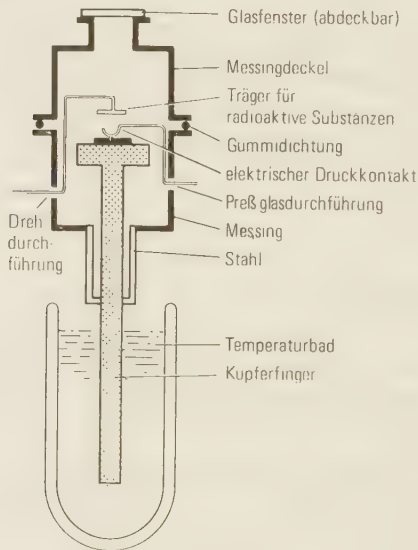


Abb. 29 . Vielzweckmeßkammer für das Messen von Detektor- und Halbleitereigenschaften

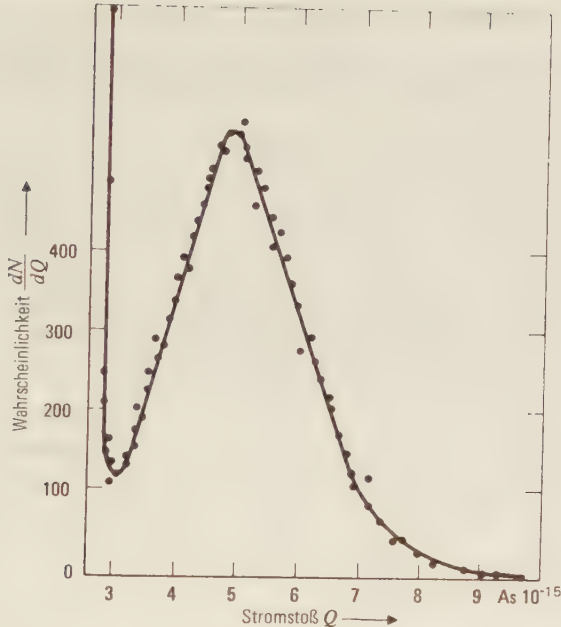


Abb. 30 Spektrum einer Pb-212 α -Strahlung, aufgenommen mit einem PbO-Kristalldetektor

Mit β -PbO-Einkristallen war der Nachweis von Gammaquanten möglich. Die Energieverteilung $N(E)$ bzw. $N(Q)$ wies kein Maximum auf, so daß keine Energieauflösung möglich war. Hingegen konnten mit α -Teilchen Spektren aufgenommen werden, wie ein Beispiel in Abb. 30 gezeigt ist. (Daten: Detektordicke ca. 20 μm , Spannung 100 V, Durchbruchgefahr ab 130 V). Die Bestimmung des $\mu\tau$ -Produktes wurde nach der in Anhang I beschriebenen Methode durchgeführt:

$$\bullet \mu\tau \approx 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V} \quad (\text{Siehe auch Fall A S. 36})$$

Die Paar-Erzeugungs-Energie E_{eff} entsprach dem Wert $3 E_g$ der Formel (3-1).

Aus dem experimentellen Sachverhalt ergibt sich Folgendes:

- Hauptkriterium (3-9) ist nicht erfüllt
- Sonderkriterium (3-13) ist schwach erfüllt

In der Meßkammer (Abb. 29) wurde zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$ -Produktes gemessen. Das Ergebnis:

$$\mu\tau \sim T^{-3/2} \quad (\text{Abb. 31})$$

läßt viele Deutungen zu. Es sei daran erinnert, daß die Beweglichkeit teils von Phonen teils von Störstellen beeinflusst wird. Der Einfluß von Phononen nimmt mit fallender Temperatur ab.

Es ergibt sich eine Konsequenz für die Anwendung als Detektor:

Bei $\beta\text{-PbO}$ wird das $\mu\tau$ -Produkt mit fallender Temperatur größer, so daß die Ausbeute steigt. Trotzdem wird durch den Kühleffekt der Detektor nicht soweit verbessert, daß an Konkurrenz zu den bisher bekannten Detektoren Si, Ge, CdTe und GaAs gedacht werden kann.

Wie später auch beim PbJ_2 ist offenbar die anisotrope Schichtstruktur die Quelle zahlreicher Kristallfehler, so daß auch wenig Aussichten bestehen durch Verbesserungen der Kristallzucht das $\mu\tau$ -Produkt von dem Wert $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ auf einen Wert von etwa $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ zu bringen. Dieser Wert wäre gerade konkurrenzfähig.

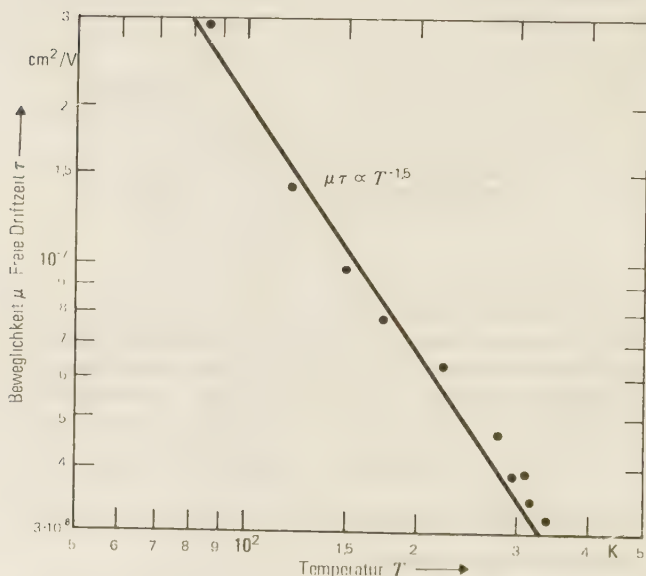


Abb. 31 $\mu\tau$ -Produkt als Funktion der Temperatur T (PbO)

Die Wechselwirkung zwischen freien Ladungsträgern und Störstellen äußert sich in Stromglowkurven.

Die beschriebenen β -PbO-Kristalldetektoren mit aufgedampften Goldkontakten wurden zu diesem Zweck in die Meßkammer der Abb. 29 eingesetzt. Der verwendete Meßkreis ist in Abb. 32 skizziert. Die Messung der relativ niedrigen Ströme erfolgte mit einem empfindlichen Elektrometer (Keithley: Solid State 602). Dieses Gerät hatte einen Anzeige-proportionalen Schreiber- ausgang, der eine kontinuierliche Aufzeichnung mit einem Kompensationsschreiber ermöglichte. Die Temperatur konnte am Probenort mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen und mitgeschrieben werden.

Ein Kupfer-Kühlfinger (Abb. 29) kühlte die Proben auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Zum Ausfrieren von etwa vorhandenen Feuchtigkeitsresten wurde die Gasfüllung der Meßkammer zuvor durch eine Kühlfalle geleitet. Belichtet wurden die Proben bei tiefster Temperatur ca. 5 Minuten mit starkem, UV-Anteile enthaltendem Licht. Daraufhin wurde abgedunkelt und Spannung angelegt. Das Aufheizen geschah durch Ersetzen des Kühlbades durch ein Warmwasserbad. Dies erbrachte zwar keine lineare so doch gleichmäßige Erwärmung.

Der Vorgang, der sich im Halbleiter abspielt, ist in Abb. 33 skizziert. Ladungsträger werden optisch ins Leitungsband gehoben, und fallen in Störstellen zurück. Bei tiefer Temperatur reicht die thermische Anregung nicht aus um sie ins Leitungsband zu heben. Bei Erwärmung nimmt die Rücksprungwahrscheinlichkeit stark zu. Man spricht von „Ausheizen“. Eine Berechnung dieses Vorgangs im Zusammenhang mit der nichtlinearen Temperaturerhöhung ist in Anhang II durchgeführt.

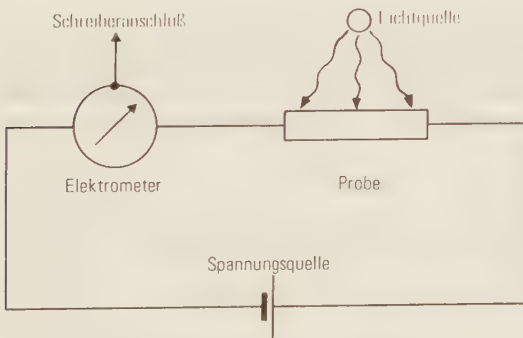


Abb. 32 Meßanordnung für die Stromglow-Kurven-Messung

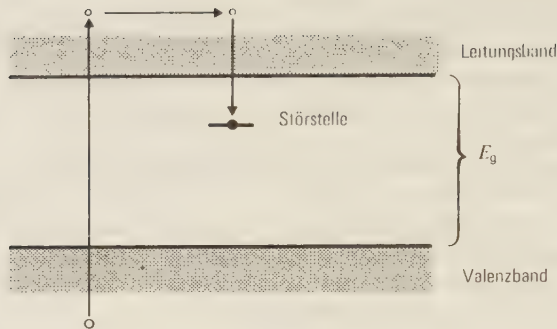


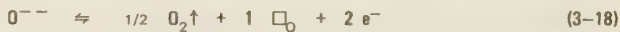
Abb. 33 Prinzip der Stromglowkurven "Aufladen" der Störstellen bei tiefer Temperatur

Experimentell ermittelte Glowkurven sind in Abb. 34 dargestellt. Zusätzlich wurde der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Form der Glowkurven untersucht.

In Abb. 35 ist die Störstellenanzahl $N_o = \int 2 e_o^{-1} I(t) dt$ des mit 0,25 eV bezeichneten Maximums doppelt-logarithmisch gegen den Sauerstoffpartialdruck aufgetragen. Man erhält als empirisches Ergebnis:

$$N_o(0,24 \text{ eV}) \sim p(O_2)^{-1/2} \quad (3-17)$$

Dieses Ergebnis ist mit der Entstehungsreaktion einer Sauerstoffleerstelle im PbO zu erklären:



Ein Sauerstoffatom auf einem Gitterplatz geht in die umgebende Gasatmosphäre über, und hinterläßt eine Sauerstoffleerstelle $\square_O$ und 2 negative Ladungen.

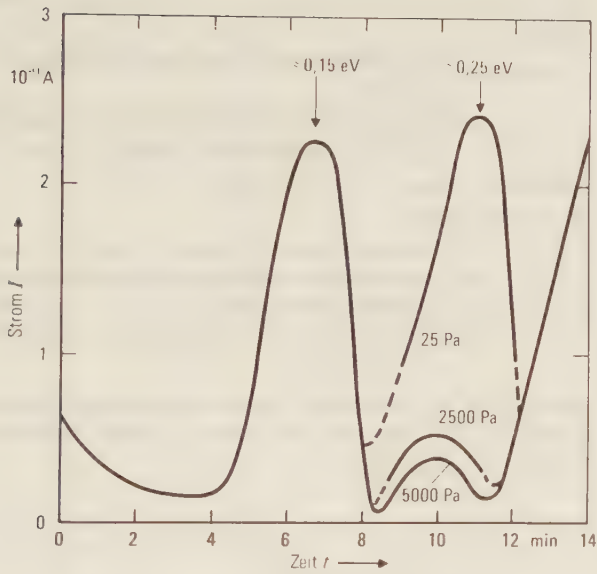


Abb. 34 Stromglowkurven bei PbO unter Variation des Luftdrucks

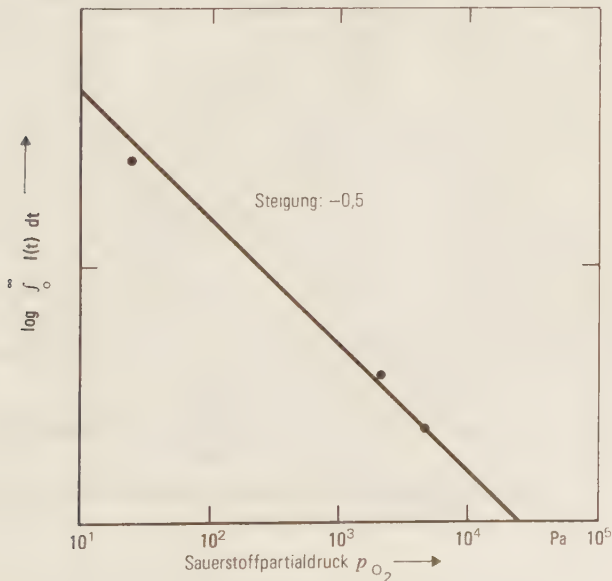


Abb. 35 Störstellenkonzentration als Funktion des Luftdrucks

Unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes und unter den beiden zutreffenden Voraussetzungen:

- Die Konzentration der besetzten Sauerstoff-Gitterplätze O^{--} ist konstant.
- Die Konzentration der Elektronen e^- wird durch eine höhere Störstellenkonzentration konstant gehalten.

ergibt sich auch theoretisch die Formel (3-18).

Wir erhalten als Aussage:

Die Konzentration einer Störstellenart (0,25 eV) ist über den Sauerstoffpartialdruck steuerbar. Diese Störstellenart wird jedoch von anderen Arten überspielt.

D.h. die Detektorfunktion kann über den Sauerstoffpartialdruck nicht verbessert werden.

Ergänzend wurde der Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes gemessen. In Abb. 36 ist ein Beispiel einer solchen Kurve gezeigt. Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit wird auf eine Auswertung verzichtet.

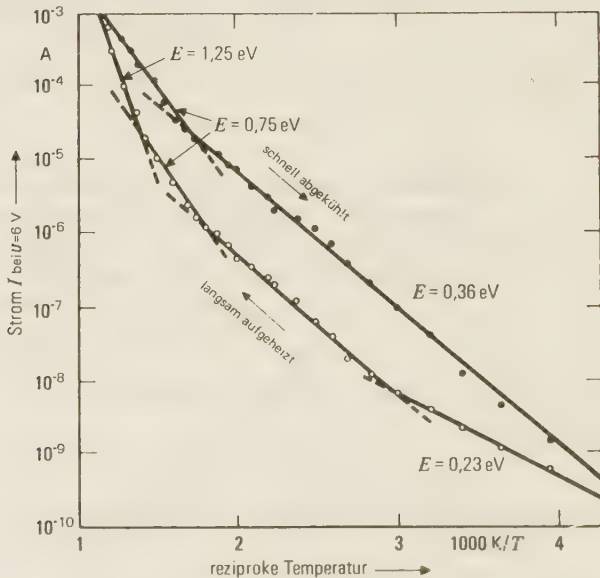


Abb. 36 Abhängigkeit der Leitfähigkeit einer Probe aus orthorhombischem PbO von der Temperatur,

α -PbO

Vereinzelte α -PbO-Einkristalle waren zum Nachweis von α -Teilchen geeignet. Aus den maximalen Strömstößen Q wurde das größere $\mu\tau$ -Produkt zu $\approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ abgeschätzt.

Für weitere Untersuchungen reichte die Kristallqualität nicht aus. Als besonders störend erwies sich die Neigung zum Abblättern von Schichten.

PbI_2

Die Untersuchungen an PbI_2 verliefen analog zu denen an PbO . Das $\mu\tau$ -Produkt wurde aus α -Teilchen-Messungen zu $\approx 10^{-8}$ bis $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$ bestimmt. In Abb. 37 ist das Beispiel eines Spektrums von α -Teilchen gezeigt.

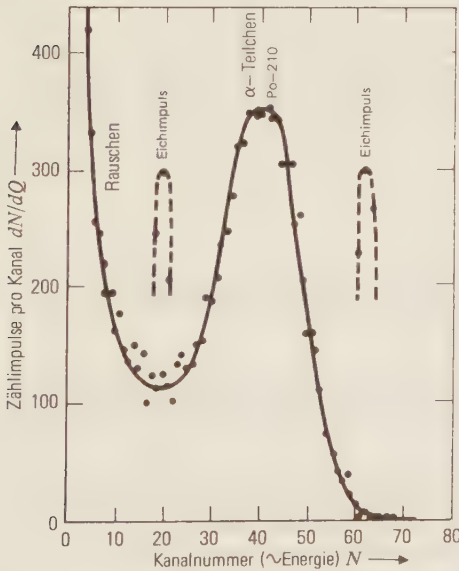


Abb. 37 α -Spektrum mit einem PbI_2 -Kristall aufgenommen

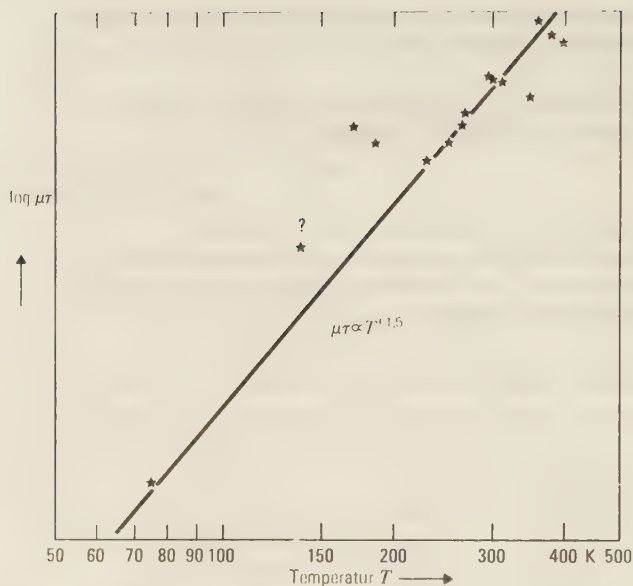


Abb.38: PbJ_2 : Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$ -Produktes

Bemerkenswert ist die Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$ -Produktes (Abb. 38):

$$\mu\tau \sim T^{+3/2}$$

Dieser Temperaturverlauf gestattete den Nachweis von γ -Quanten bis zu Temperaturen von 130°C . Bei noch höheren Temperaturen setzt verstärkt Ionenleitfähigkeit ein, wodurch eine Messung unmöglich wird.

Die PbJ_2 -Detektoren stellen mit Ausnahme des Nachweises von γ -Quanten bei erhöhter Temperatur keinen Fortschritt dar. Zwar konnten durch Zonenschmelzen relativ große einkristalline Bereiche hergestellt werden, die Weiterverarbeitung scheiterte jedoch an der Weichheit des Materials. Die Sammelbedingungen (3-9) und (3-13) sind nicht ausreichend erfüllt.

HgJ₂ —

Die Kristalle wurden längs der (001)-Ebenen in Scheiben von ca. 0,5 mm Dicke gespalten. Die frischen Oberflächen wurden mit Kohle bedampft. Kontaktversuche mit Gold- oder Nickel-Bedampfung, sowie mit aufgeriebenem Kohlestaub waren weniger erfolgreich.

Einige dieser Kristalle hatten einen sehr hohen elektrischen Widerstand (10^{12} bis $10^{13} \Omega \text{cm}$). Nahezu alle Kristalle zeigten deutliche und relativ hohe Stromstöße Q bei Beschuß mit γ -Quanten aus einer Co-60-Quelle (1.17 und 1.33 MeV). Es gelang mit einem 0,5 mm dicken Kristall ein γ -Spektrum mit Maximum aufzunehmen. (Abb. 39).

Zugehörige Daten: Spannung 200 V, Vakuum, Raumtemperatur

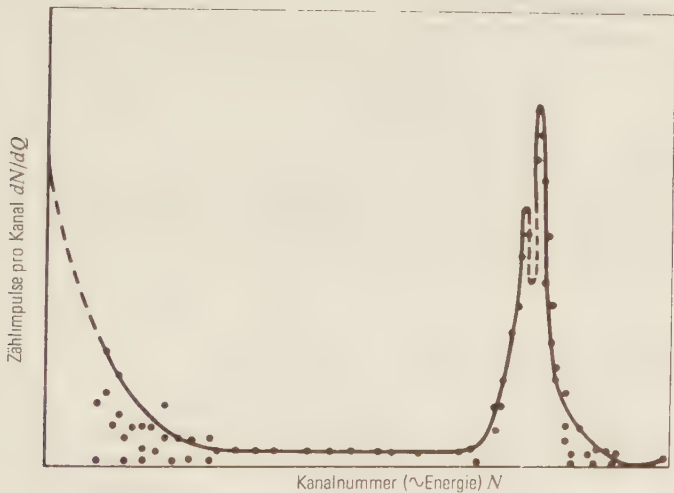


Abb. 39 γ -Spektrum aufgenommen mit einem HgJ₂-Einkristall

Eine Abschätzung der $\mu\tau$ -Produkte lieferte die Werte:

$$\mu_i \tau_i \geq 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \quad \text{mit } i = + \text{ und } -$$

Damit war es zum ersten Male gelungen aus einem Einkristall der schweren Halbleiter einen Detektor herzustellen, der γ -Quanten spektroskopieren konnte.

HgJ₂ reiht sich damit in die Gruppe der Detektormaterialien ein. Der Vorteil ist die hohe Absorption und die nicht notwendige Kühlung, der Nachteil die noch geringe Auflösung, der niedrige Schmelzpunkt und die chemische Beständigkeit.

4. Zusammenfassung

Es gelang mit einem HgJ_2 -Einkristall ein γ -Spektrum mit 10% Halbwertsbreite aufzunehmen. Damit wurde ein neuer Detektor geschaffen, der bei höchstem Absorptionskoeffizienten ohne Kühlung auskommt, und mit vergleichbar geringem Aufwand hergestellt werden kann. Der Detektor arbeitet quasi als Fotowiderstand und benötigt keinen pn-Übergang.

Auf dem Wege dorthin wurden mehrere Substanzen aus der Gruppe der schweren Halbleiter untersucht: PbO , PbJ_2 und HgJ_2 .

Die $\mu\tau$ -Produkte klassifizieren die Substanzen stellvertretend für die Sammelbedingungen:

$$\alpha\text{-PbO} : 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$$

$$\beta\text{-PbO} : 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$$

$$\text{PbJ}_2 : 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$$

Angegeben ist das jeweils größere $\mu\tau$ -Produkt. Diese Substanzen sind wenig geeignet. Zwar gelingt es mit sehr dünnen Einkristallen γ -Quanten nachzuweisen und α -Teilchen zu spektroskopieren, an eine technische Anwendung ist jedoch nicht zu denken.

Die Werte für das rote HgJ_2 liegen unerwartet gut:

$$\mu_i \tau_i \geq 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \quad \text{für } i = + \text{ und } -$$

Der Grund ist in der höhersymmetrischen Kristallstruktur zu suchen, da Schichtstrukturen eher zu Kristalldefekten wie Leerstellen und Stapelfehler neigen.

Im Zusammenhang mit der Ladungsträgersammlung wurden 2 Funktionskriterien angegeben:

das vollständige Kriterium (3-9):

$$\Lambda_i \geq 1 \quad \text{für } i = + \text{ und } -$$

das in Sonderfällen ausreichende Kriterium (3-13):

$$\Lambda_1 \geq 1 \quad \Lambda_2 \leq 1$$

Anhand des Sonderkriteriums wurden die meisten $\mu\tau$ -Produkte bestimmt.

● PbO

Mit einem neuen Kristallzuchtverfahren, dem Gasphasentransport, wurden höhere Reinheitsgrade erzielt. Hergestellt wurden dünne Kristalle aus β -PbO. Die in einem abgewandelten Verfahren hergestellten α -PbO-Einkristalle waren weniger geeignet.

Aus Untersuchungen der Oxidationskinetik von Pb ergaben sich Aktivierungsenthalpien für die Selbstdiffusion in PbO:

$$\Delta H = 0,53 \text{ eV} \quad \text{für die Diffusion von Pb in } \alpha\text{-PbO}$$

$$\Delta H = 1,08 \text{ eV} \quad \text{für die Diffusion von O in } \beta\text{-PbO}$$

Mit dem Wechsel der Modifikation wechselt auch die beweglichere Atomart.

Die Phasentransformation wurde untersucht, und für reine β -PbO-Kristalle eine typische martensitische Umwandlung gefunden. Orientierungsbeziehungen wurden bestimmt.

Die Detektoruntersuchungen wurden mit α -Teilchen durchgeführt. γ -Quanten waren bei Raumtemperatur nachweisbar, α -Teilchen konnten spektroskopiert werden.

Mittels Stromglowkurven konnte experimentell ein Zusammenhang zwischen einem Störstellentyp und dem Sauerstoffpartialdruck hergestellt werden:

$$\text{Störstellenanzahl} \sim p(\text{O}_2)^{-1/2}$$

Dieser Zusammenhang läßt sich mit Sauerstoffleerstellen erklären.

PbO ist wegen der Schichtstruktur ein ungeeigneter Halbleiter.

● PbJ₂

Auch hier konzentrierte sich die Arbeit zunächst auf Kristallzuchtverfahren. Das Gasphasen-Transport-Verfahren konnten übernommen werden. Darüberhinaus gelang es durch Zonenschmelzen im Dunkeln Einkristalle hoher Reinheit und großen Volumens herzustellen. Die Kristalle waren für eine Weiterverarbeitung zu weich.

Die Untersuchung der Detektoreigenschaften entspricht der des PbO.

Aufgrund einer anderen Temperaturabhängigkeit des $\mu\tau$ -Produktes gelang der Nachweis von γ -Quanten bis hinauf zu Temperaturen von 130°C.

PbJ₂ ist auch wegen der Schichtstruktur ein ungeeigneter Halbleiter.

Erschwerend kommen noch Effekte der fotochemischen Zersetzung und der Ionenleitfähigkeit hinzu.

• HgJ₂

Zwei Kristallzuchtverfahren wurden entwickelt: das Lösungszüchten aus Azeton und ein Vakuum-Sublimations-Verfahren. Relativ große Kristalle konnten bei beiden Verfahren erhalten werden. Kontakte wurden mit Kohle aufgedampft, nachdem die Kristalle zuvor durch Spalten die richtige Größe und frische Oberflächen erhalten hatten.

Generell waren nahezu alle Kristalle zum Nachweis von γ -Quanten geeignet.

5. A n h a n g

Anhang I: Ladungsträgersammlung bei α -Teilchen-Beschuß

Es wird der Zustand des Falles A auf Seite 36 betrachtet:

Ausgangszustand: zur Zeit $t = 0$ sind n_0 zusätzliche Ladungsträger der Sorte 1 homogen im gesamten Volumen verteilt.

- Annahmen:
1. $\Lambda_2 \ll 1$
d.h. es wird so gerechnet, als ob nur eine Ladungsträgersorte vorhanden wäre.
 2. Die Abnahme der Ladungsträger geschieht nach einer Kinetik 1.Ordnung
d.h. $dn_i / dt = - \frac{1}{\tau} n_i$ ($i =$ beliebiger Index)
 3. Alle Teilchen der Sorte 1 bewegen sich mit der mittleren Driftgeschwindigkeit $v = \Lambda_1 \frac{1}{\tau}$ auf die entsprechende Elektrode zu.

$$\text{aus 1.} \rightarrow n_i = n_{i,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-1)$$

$$\text{aus 2.} \rightarrow n(t) = n^*(t) \left(1 - \Lambda_1 \frac{t}{\tau}\right) \quad 0 \leq t \leq t_L \quad (5-2)$$

wobei $n^*(t)$ der zeitliche Verlauf der Ladungsträgeranzahl ohne angelegtes elektrisches Feld ist. $n^*(t)$ hat das Zeitgesetz (5-1)

Momentaner Strom $I(t)$:

$$I(t) = n(t) \frac{v}{L} = n(t) \frac{1}{\tau} \Lambda_1 \quad (5-3)$$

Stromstoß Q :

$$Q = \int_0^{\infty} I(t) dt \quad (5-4)$$

$$\rightarrow Q = e_0 n_0 \Lambda_1 \left(1 - \Lambda_1 \left(1 - \exp\left(-\Lambda_1^{-1}\right)\right)\right) \quad (5-5)$$

Diese Funktion ist in Abb. 40 dargestellt. Die entsprechenden Meßwerte bei PbO sind eingetragen.

Die Funktion entspricht einer von K. Hecht aufgestellten Formel ⁷⁶⁾.

Wir werden im Folgenden die beiden Grenzfälle: $\Lambda_1 \gg 1$ und $\Lambda_1 \ll 1$ untersuchen.

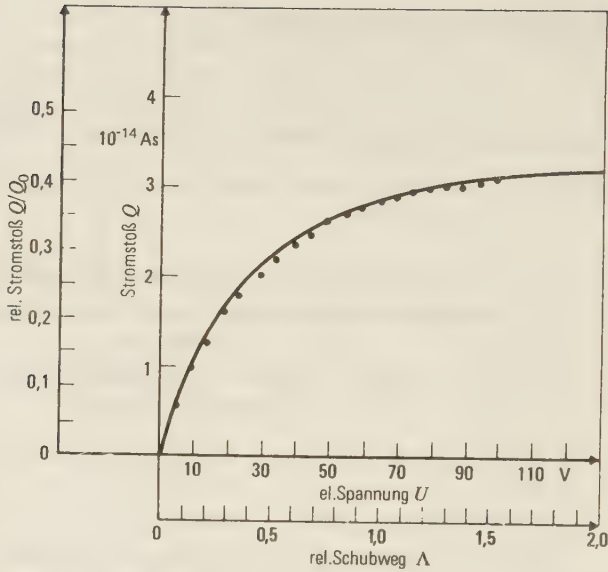


Abb. 40 Abhängigkeit $Q(\Delta)$

1. : $\Lambda_1 \gg 1 \rightarrow$

$$Q = \frac{1}{2} e_0 n_0 \quad (5-6)$$

Dies ist der Fall eines von Λ_1 unabhängigen Grenzwertes für Q .

2. : $\Lambda_1 \ll 1 \rightarrow$

$$Q = e_0 n_0 \Lambda_1 \quad (5-7)$$

Für Q gilt in diesem Bereich ein lineares Anstiegsgesetz.

Auswertung:

aus (5-6) und (5-7) läßt sich n_0 und Λ_1 bestimmen.

Aus den Beziehungen (3-1) über die effektive Paarbildungsenergie und (3-5) und (3-8) über den Trappingparameter Λ kann E_{eff} und das $\mu\tau$ -Produkt bestimmt werden:

$$E_{\text{eff}} = (\text{deponierte Energie})/n_0 \quad (5-8)$$

$$\mu\tau = \Lambda_1 L^2 / U \quad (5-9)$$

Zusatzbemerkung: Der Fall B S. 36 ergibt ein sehr ähnliches Ergebnis. Er ist unschwer analog durchzurechnen.

Anhang II: Glowströme

Die Kurvenform der Abb. 34 (S.43) soll berechnet werden. Der Ausheizvorgang kann mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden ^{77) 78) 79)} →

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{1}{\vartheta} N \quad (5-10)$$

N = Anzahl der besetzten Fallen

$$\vartheta = \text{Zeitkonstante: } \vartheta = \vartheta_0 \exp(+ E/kT) \quad (5-11)$$

Voraussetzungen:

1. Die Erzeugung von Ladungsträgern im Kristallvolumen ist homogen.
2. Die Ladungsträger haben eine einheitliche Driftgeschwindigkeit
3. Für die betrachtete Ladungsträgersorte gilt $\Lambda \gg 1$
d.h. die Ladungsträger erreichen ohne Behinderung die Elektroden

Es ergibt sich nun ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Fallen N und dem Glowstrom I :

$$\frac{dN}{dt} = \alpha I(t) \quad (5-12)$$

$$N = \alpha \int_t^{\infty} I(t) dt \quad (5-13)$$

Die Konstante α ist für die Auswertung ohne Bedeutung. Sie wird aus diesem Grund nicht näher berechnet.

Auswertung:

Auf der Stromglowkurve werden 2 Punkte fixiert. Es ergeben sich damit zwei Wertegruppen:

- die Zeiten t_1 und t_2
- die zugehörigen Temperaturen T_1 und T_2
- die zugehörigen Ströme I_1 und I_2
- sowie zwei Werte für $\int I(t) dt$ entsprechend der Formel (5-13)

Die Auswertung erfolgt nach Quotientenbildung der nachfolgenden beiden Gleichungen:

$$dN/dt (1) = - \frac{1}{\vartheta_0} \exp(- E/kT_1) N(1)$$

$$dN/dt (2) = - \frac{1}{\vartheta_0} \exp(- E/kT_2) N(2)$$

Die unbestimmte Größe ϑ_0 und die Tatsache, daß dN/dt nur bis auf eine Proportionalitätskonstante bestimmt ist, stört durch die Quotientenbildung nicht mehr.

Die Energie E ist auf diese Weise bestimmt. Zweckmäßigerweise wählt man 3 Punkte auf der Stromglowkurve. Man erhält durch die drei Wertegruppen drei Werte für E , aus denen ein Mittelwert gebildet wird. Diese Mittelwertbildung ist wegen der relativ ungenauen Auswertung anzuraten.

6. Literatur-Verzeichnis

- 1) J.E. Jakobs
H. Berger
Elect. Engin. N.Y.
75 (1956) 158-163
- 2) E.F. de Haan
A. van der Drift
P.P.M. Schampers
Philips Techn. Rundschau
25 (1963/64) 251-298
- 3) J.W. Christian
in R.W. Cahn:
Physical Metallurgy
10. Phase Transformations
Amsterdam (1970) Camelot-Press Ltd.
- 4) R.Kaishev
in A.V. Shubnikov und N.N. Sheftal:
Growth of Crystals III
New York (1962) Consultants Bureau
- 5) R.Dalven
Infrared Physics
9 (1969) 141-148
- 6) L.Heijne
Philips Res. Reports
4 (1961) vollständig
- 7) W. Kwestroo
A.Huizing
J. Inorg. Nucl. Chem.
27 (1965) 1951-1954
- 8) J. van den Broek
Philips Res. Reports
20 (1965) 674-683
- 9) B.J. Mulder
J. de Jonge
Solid State Com.
4 (1966) 293-294
- 10) J. van den Broek
Solid State Com.
4 (1966) 295-297
- 11) W. Kwestroo
J. de Jonge
J. Inorg. Nucl. Chem.
29 (1967) 39-44
- 12) J. van den Broek
Philips Res. Reports
22 (1967) 367-374
- 13) J. van den Broek
Philips Res. Reports
24 (1969) 119-130
- 14) J. van den Broek
Philips Res. Reports
22 (1967) 36-45
- 15) C.J.M. Rooymans
W.F.T. Langenhoff
J. Crystal Growth
3 (1968) 411-416
- 16) J. van den Broek
F.J. du Chatenier
Philips Res. Reports
24 (1969) 392-406
- 17) J. van den Broek
A. Netten
Philips Res. Reports
25 (1970) 145-154
- 18) V.A. Izvozchikov
Soviet Physics Solid State
3 (1962) 1498-1501
- 19) O.V. Golovanova
A.I. Klimin
A.A. Mostovskii
Soviet Physics Solid State
3 (1962) 2234-2237
- 20) V.A. Izvozchikov
Soviet Physics Solid State
4 (1963) 2014-2017

- 21) V.A. Izvozchikov
G.A. Bordowski
Soviet Physics Doklady
7 (1963) 740-741
- 22) G.A. Bordowski
V.A. Izvozchikov
Kristall und Technik
3 (1968) 219-229
- 23) G.A. Bordowski
V.A. Izvozchikov
Soviet Physics Crystallography
12 (1968) 818-821
- 24) G.A. Bordowski
V.A. Izvozchikov
Soviet Physics Semiconductors
2 (1969) 864-866
- 25) M.L. Galantseva
V.A. Izvozchikov
Soviet Physics Solid State
10 (1969) 2510-2513
- 26) G.P. Gulyaeva
P.D. Korzh
Izvestiya Akad. Nauk. SSSR
Neorganscheskie Materialy
5 (1969) 966-968
- 27) A.V. Pamfilov
E.G. Ivancheva
P.V. Drogomiretskii
Russian J. Phys. Chem.
41 (1967) 565-568
- 28) M.I. Kay
Acta Cryst.
14 (1961) 80-81
- 29) W.B. White
F. Dacheille
R. Roy
J. Am. Ceram. Soc.
44 (1961) 170-174
- 30) V. Kohlschütter
P. Scherrer
Helvetica Chim. Acta
7 (1924) 337-339
- 31) J.E. Bigelow
K.E. Haq
J. Appl. Phys.
33 (1962) 2980-2982
- 32) W.B. White
R. Roy
J. Am. Ceram. Soc.
47 (1964) 242-249
- 33) J.C. Schottmiller
J. Appl. Phys.
37 (1966) 3505-3510
- 34) E.M. Otto
J. Electrochem. Soc.
113 (1966) 525-528
- 35) R.C. Keezer
D.L. Bowman
J.H. Becker
J. Appl. Phys.
39 (1967) 2062-2066
- 36) K.L. Keester
W.B. White
Mat. Res. Bull.
4 (1969) 757-764
- 37) R. Dalven
Infrared Physics
9 (1969) 141-184
- 38) C.A. Sorrell
J. Am. Ceram. Soc.
53 (1970) 552-554
- 39) C.A. Sorrell
J. Am. Ceram. Soc.
53 (1970) 641-644
- 40) K.H. Härdtl
H. Rau
Sol. State Com.
7 (1969) 41-45
- 41) B. Dickens
J. Inorg. Chem.
27 (1965) 1495-1501
- 42) B. Dickens
J. Inorg. Chem.
27 (1965) 1503-1507

- 43) A.B. Hadj
P. Berge C.R. Acad. Sci.
266 (1968) 714-716
- 44) A.B. Hadj
P. Berge C.R. Acad. Sci.
M. Hucher **269** (1969) 27-29
- 45) K. Iinuma
T. Seki Mat. Res. Bull.
M. Wada **2** (1967) 527-532
- 46) K. Wasa
S. Hayakawa Japan. J. Appl. Physics
8 (1969) 276-276
- 47) F.Lappe J. Phys. Chem. Sol.
20 (1961) 173-176
- 48) R.Söderquist
B. Dickens J. Phys. Chem. Sol.
28 (1967) 823-827
- 49) K. Frank
K. Raithel Z. Physik
126 (1949) 377-382
- 50) R. Lindner
H.N. Terem Arkiv för Kemi
7 (1954) 273-277
- 51) R. Lindner
H.N. Terem Arkiv för Kemi
4 (1952) 385-388
- 52) B.A. Thompson
R.L. Strong Z. Elektrochem.
67 (1963) 594-597
- 53) J. Leciejewicz Acta Cryst.
14 (1961) 1304-1304
- 54) J. Leciejewicz Acta Cryst.
14 (1961) 66-66
- 55) A. Byström Ark. Kemi Mineral. Geol.
20 A (1945) 1-31
16 B (1943) 1-7
- 56) L.H. Ahrens
D.F. Morris J. Inorg. Nucl. Chem.
3 (1956) 270-280
- 57) R. Coussaert
J.M. Leroy C.R. Acad. Sci. Paris
D. Thomas **266** (1968) 1496-1498
G. Tridot
- 58) A. Smakula Einkristalle
Berlin (1962) Springer-Verlag
300-301
- 59) R.I. Dawood
A.J. Forty Proc. Roy. Soc.
M.R. Tubbs **A 284** (1965) 272-288
- 60) R.I. Dawood
A.J. Forty Phil. Mag.
8 (1963) 1003-1008
- 61) R.I. Dawood
A.J. Forty Phil. Mag.
7 (1962) 1633-1651
- 62) A.J. Forty
R.I. Dawood J. Sci. Instrum.
M.R. Tubbs **41** (1964) 274-276

- 63) M.R. Tubbs
Proc. Roy. Soc. London
280 (1964) 566-585
- 64) J.F. Verwey
J. Phys. Chem. Solids
31 (1970) 163-171
- 65) J. Dennis
H.K. Henish
J. Electrochem. Soc.
114 (1967) 263-266
- 66) J.I. Hanoka
V. Vand
J. Appl. Phys.
39 (1968) 5288-5297
- 67) H.K. Henish
J. Dennis
J.I. Hanoka
J. Phys. Chem. Solids
26 (1965) 493-500
- 68) V. Vand
J.I. Hanoka
Mat. Res. Bull.
2 (1967) 241-251
- 69) R.H. Bube
Phys. Rev.
106 (1957) 703-717
- 70) A. Daunois
J.L. Deiss
S. Nikitine
Physics Letters
28 A (1968) 274-275
- 71) J.B. Newkirk
Acta Met.
4 (1956) 316-330
- 72) B.V. Novikov
M.M. Pimonenko
Soviet Physics Semiconductors
4 (1971) 1785-1789
- 73) H.L. Malm
IEEE Trans.
wird veröffentlicht in
NS-19 (Juni 1972)
- 74) E. Segre
Nuclei and Particles
New York, Amsterdam (1965) W.A. Benjamin Inc.
- 75) C.A. Klein
IEEE Nuclear Science
15 (1968) 214-225
- 76) K. Hecht
Z. Physik
77 (1932) 235-244
- 77) G. Holzapfel
phys. stat. sol.
33 (1969) 235-240
- 78) R.S. van Heyningen
F.C. Brown
Phys. Rev.
111 (1958) 462-471
- 79) J.A. Bragagnolo
G.A. Dussel
K.W. Böer
Z.f. Naturforschung
26 a (1971) 819-823

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde in den Forschungslaboratorien der Firma Siemens AG unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Welker angefertigt. Das Haus Siemens und das Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft trugen zu gleichen Teilen die finanzielle Last. Für die Möglichkeit die Arbeit zu einer Dissertation zu erweitern, möchte ich mich bei meinen Vorgesetzten Herrn Dr. Gremmelmaier, Herrn Prof. Dr. Heywang, Herrn Nitsche und Herrn Dr. Jäntsche anerkennend bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Ilshner

für das große Entgegenkommen bei der Übernahme und Betreuung der Arbeit,

Herrn Prof. Dr. Mollwo

für hilfreiche Beratung und Betreuung,

Herrn Dr. Jäntsche

für die Anregung des Arbeitsthemas und die fortlaufende Unterstützung,

Herrn Dr. Roth und Herrn Dr. Feigt, sowie den Arbeitskollegen

für anregende Diskussionen und Ratschläge, darüberhinaus für das bereitwillige Zur-Verfügung-Stellen von Geräten,

Herrn Albrecht und Frl. Werner

für die Gestaltung der technischen Zeichnungen und die Hilfe bei der Erstellung des Manuskripts

*und allen Freunden und Bekannten der Institute für Werkstoffwissenschaften I und III der Universität Erlangen-Nürnberg,
die durch Rat und Tat geholfen haben.*

L e b e n s l a u f

Am 19.10.1941 wurde ich, Wolf Rüdiger Willig, als Sohn des Verwaltungsoberrates Paul Willig und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Reckert, in Witten an der Ruhr geboren. Mit meiner Frau Waltraud, geb. Schmer, bin ich seit September 1968 verheiratet.

Von 1947 bis 1951: Besuch der Volksschule in Witten, Münster und Düsseldorf.

Von 1951 bis 1961: Besuch eines neusprachlichen Realgymnasiums in Düsseldorf und Nürnberg. 1961 erfolgt dort der Abschluß der Schulausbildung mit der Reifeprüfung.

Von 1961 bis 1963 leistete ich den Wehrdienst bei Panzereinheiten der Bundeswehr ab. Dabei wurde der Dienstgrad eines Oberleutnants erreicht.

Im Wintersemester 1963: Beginn des Studiums der Physik an der Universität in Erlangen. Im Herbst 1965 wurde dort die Diplom-Vorprüfung abgelegt. Gleichzeitig damit verlegte ich den Ausbildungsschwerpunkt auf technische Fächer. Im Sommer 1968 folgte die Diplom-Hauptprüfung für Physiker.

Die Diplomarbeit wurde an der Technischen Fakultät der Universität im Institut für Werkstoffwissenschaften I unter der Leitung von Prof. Dr. B. Ilchner angefertigt.

Das Thema hieß: „ Der Einfluß von Abschreckbedingungen auf die Entmischung einer Fe-10Gew.% Mo - Legierung “. Im gleichen Institut war ich bis zum Sommer 1969 als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig. Ich habe mich in dieser Zeit mit dem Verformungsverhalten keramischer Werkstoffe beschäftigt.

Im Sommer 1969 wurde ich Mitarbeiter in den Forschungslaboratorien der Firma Siemens AG in Erlangen. Meine Tätigkeit dort umfaßt die Herstellung und Untersuchung von Halbleiterverbindungen mit hoher Ordnungszahl im Hinblick auf Anwendungen in der Strahlungsmesstechnik, und die Herstellung von Siliziumbauelementen für medizinisch-technische Zwecke.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990